

PAT-NO: JP02005126688A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2005126688 A

TITLE: OPTICAL REFRACTIVE INDEX MODULATING POLYMER,
OPTICAL REFRACTIVE INDEX MODULATING POLYMER COMPOSITION
AND REFRACTIVE INDEX CONTROLLING METHOD

PUBN-DATE: May 19, 2005

INVENTOR - INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KAWAGUCHI, YOSHIHIDE	N/A
MOROISHI, YUTAKA	N/A
INOUE, TETSUO	N/A
SO, KAZUNORI	N/A

ASSIGNEE - INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NITTO DENKO CORP	N/A

APPL-NO: JP2004274513

APPL-DATE: September 22, 2004

PRIORITY-DATA: 2003345537 (October 3, 2003)

INT-CL (IPC): C08F020/20, C08F004/52 , G02B001/04 , G02B006/00 ,
G02B006/10
 , C08F008/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for controlling the refractive index of a polymeric optical molded material for optical use that does not require complicated steps such as preliminary oxidation, can change the refractive index efficiently, and is excellent in transparency when optical devices are fabricated.

SOLUTION: This optical refractive index modulating polymer is a polymer from monomers including, as an indispensable component, an acrylic-vinyl monomer represented by $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{R}_2=\text{CH}_2$ (wherein R_1 is a hydrogen atom or methyl group; R_2 is a saturated or unsaturated 1-20C hydrocarbon group that may have a hetero atom or halogen atom in a molecule), and has radically-polymerizable side-chain vinyl groups remaining in a molecule. According to the method for controlling the refractive index, the polymer or a composition comprising the polymer is irradiated with UV or other type of rays to cause density change by the reaction of the above vinyl groups so that the refractive index increase (Δn) before and after the irradiation is ≥ 0.005 .

COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIPI

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-126688

(P2005-126688A)

(43) 公開日 平成17年5月19日 (2005.5.19)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C O 8 F 20/20	C O 8 F 20/20	2 H 0 5 0
C O 8 F 4/52	C O 8 F 4/52	4 J 0 1 5
G O 2 B 1/04	G O 2 B 1/04	4 J 1 0 0
G O 2 B 6/00	G O 2 B 6/00	
G O 2 B 6/10	G O 2 B 6/10	C
審査請求 有 請求項の数 18 O L (全 25 頁) 最終頁に続く		
(21) 出願番号	特願2004-274513 (P2004-274513)	(71) 出願人
(22) 出願日	平成16年9月22日 (2004.9.22)	000003964
(31) 優先権主張番号	特願2003-345537 (P2003-345537)	日東電工株式会社
(32) 優先日	平成15年10月9日 (2003.10.9)	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人
		100079153
		弁理士 鈴木 肇 元 邦夫
		(72) 発明者
		川口 佳秀
		大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
		電工株式会社内
		(72) 発明者
		鎌石 裕
		大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
		電工株式会社内
		(72) 発明者
		井上 徹雄
		大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
		電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光屈折率変調重合体、光屈折率変調重合体組成物および屈折率制御方法

(57) 【要約】

【課題】 あらかじめ酸化させるなどの煩雑な工程が必要でなく、効率的に屈折率を変化させることができ、また光デバイスを作製した場合にその透明性にすぐれるポリマー光学成形体の屈折率制御方法を提供する。

【解決手段】 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{R}^2 = \text{CH}_2$ (式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は炭素数1～20の飽和または不飽和炭化水素基であって、分子内にヘテロ原子やハロゲン原子を含んでもよい) で表されるアクリル・ビニル単量体を必須成分とした単量体の重合体であって、分子内にラジカル重合性の銅錯ビニル基が残存している光屈折率変調重合体ないしこの重合体を含む組成物に対して、紫外線などの放射線を照射して上記ビニル基の反応により密度変化を生じさせ、屈折率増加 (Δn) が照射前後で0.005以上となるようにすることを特徴とする屈折率制御方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

つぎの式 (1) :



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は炭素数 1 ~ 20 の飽和または不飽和炭化水素基であって、分子内にヘテロ原子やハロゲン原子を含んでいてもよい)

で表されるアクリル・ビニル単量体を必須成分とした単量体の重合体であって、分子内にラジカル重合性の側鎖ビニル基が残存しており、放射線を照射したときの屈折率増加 (Δn) が照射前後で 0.005 以上 (m-line 法による TE モードで測定) であることを特徴とする光屈折率変調重合体。

10

【請求項 2】

分子内にラジカル重合性の側鎖ビニル基が 90 % 以上残存している請求項 1 に記載の光屈折率変調重合体。

【請求項 3】

(a) 式 (1) で表されるアクリル・ビニル単量体のホモ重合体、(b) 式 (1) で表されるアクリル・ビニル単量体の 2 種以上の共重合体、または (c) 式 (1) で表されるアクリル・ビニル単量体の 1 種または 2 種以上とこれ以外の単量体の 1 種または 2 種以上の共重合体のいずれかである請求項 1 または 2 に記載の光屈折率変調重合体。

【請求項 4】

立体規則性が、シンジオタクティシティ (r r) で 70 % 以上である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の光屈折率変調重合体。

20

【請求項 5】

放射線が紫外線である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の光屈折率変調重合体。

【請求項 6】

紫外線を 10 J/cm^2 以下の照射光量で照射したときの屈折率増加 (Δn) が照射前後で 0.005 以上 (m-line 法による TE モードで測定) である請求項 5 に記載の光屈折率変調重合体。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の光屈折率変調重合体と、光開始剤、増感剤、連鎖移動剤の中から選ばれる少なくとも 1 種を含み、放射線を照射したときの屈折率増加 (Δn) が照射前後で 0.005 以上 (m-line 法による TE モードで測定) であることを特徴とする光屈折率変調重合体組成物。

30

【請求項 8】

つぎの式 (1) :



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は炭素数 1 ~ 20 の飽和または不飽和炭化水素基であって、分子内にヘテロ原子やハロゲン原子を含んでいてもよい)

で表されるアクリル・ビニル単量体を必須成分とした単量体の重合体であって、分子内にラジカル重合性の側鎖ビニル基が残存している重合体と、光開始剤、増感剤、連鎖移動剤の中から選ばれる少なくとも 1 種を含み、放射線を照射したときの屈折率増加 (Δn) が照射前後で 0.005 以上 (m-line 法による TE モードで測定) であることを特徴とする光屈折率変調重合体組成物。

40

【請求項 9】

重合体は、分子内にラジカル重合性の側鎖ビニル基が 90 % 以上残存している請求項 8 に記載の光屈折率変調重合体組成物。

【請求項 10】

重合体は、(a) 式 (1) で表されるアクリル・ビニル単量体のホモ重合体、(b) 式 (1) で表されるアクリル・ビニル単量体の 2 種以上の共重合体、または (c) 式 (1) で表されるアクリル・ビニル単量体の 1 種または 2 種以上とこれ以外の単量体の 1 種または 2 種以上との共重合体のいずれかである請求項 8 または 9 に記載の光屈折率変調重合体

50

組成物。

【請求項 11】

重合体は、立体規則性がシジジオタクティシティー（ r ）で 70% 以上である請求項 8～10 のいずれかに記載の光屈折率変調重合体組成物。

【請求項 12】

放射線が紫外線である請求項 7～11 のいずれかに記載の光屈折率変調重合体組成物。

【請求項 13】

紫外線を 10 J/cm^2 以下の照射光量で照射したときの屈折率増加（ Δn ）が照射前後で 0.005 以上（ $m\text{-line}$ 法による TE モードで測定）である請求項 12 に記載の光屈折率変調重合体組成物。

10

【請求項 14】

請求項 1～6 のいずれかに記載の光屈折率変調重合体または請求項 7～13 のいずれかに記載の光屈折率変調重合体組成物に対し、放射線を照射することにより、屈折率増加（ Δn ）が照射前後で 0.005 以上（ $m\text{-line}$ 法による TE モードで測定）とすることを特徴とする屈折率制御方法。

【請求項 15】

放射線が紫外線である請求項 14 に記載の屈折率制御方法。

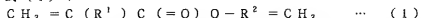
【請求項 16】

紫外線の照射光量が 10 J/cm^2 以下である請求項 15 に記載の屈折率制御方法。

20

【請求項 17】

つぎの式（1）；



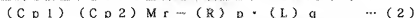
（式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は炭素数 1～20 の飽和または不飽和炭化水素基であって、分子内にヘテロ原子やハロゲン原子を含んでもよい）

で表されるアクリル・ビニル単量体を必須成分とした単量体を、重合開始剤として、希土類金属を活性中心とする金属錯体触媒を使用して、アニオン重合させることにより、請求項 1～6 のいずれかに記載の光屈折率変調重合体を得ることを特徴とする光屈折率変調重合体の製造方法。

【請求項 18】

希土類金属を活性中心とする金属錯体触媒は、つぎの式（2）；

30



（式中、 $\text{Cp}1$ 、 $\text{Cp}2$ は、相互に独立して、非置換のシクロペンタジエニルまたは置換されたシクロペンタジエニルであり、 $\text{Cp}1$ と $\text{Cp}2$ とは直接または連結基を介して結合していてもよい。 $\text{M}r$ は r 価の希土類金属原子で r は 2～4 の整数である。 R は水素原子または炭素数 1～3 の直鎖アルキル基である。 L は配位能を有する溶媒である。 p は R の数、 q は L の数で、それぞれ 0～2 の整数であり、上記 r に対して $r = p + 2$ となるように選択される。）

で表される金属錯体化合物である請求項 17 に記載の光屈折率変調重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、紫外線などの放射線を照射することにより屈折率が増加する光屈折率変調重合体ないし光屈折率重合体組成物とこれらの屈折率制御方法とに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、光ファイバをはじめ、光回折格子、光メモリ、光集積回路などの種々の光デバイスの研究開発が盛んである。これらの光デバイスの材料として、最近では、加工性、柔軟性などにすぐれるポリマー材料が注目されている。

【0003】

光デバイスの作製に当たっては、デバイス中の屈折率を精密かつ任意に制御する技術が

50

必要不可欠である。このような技術として、たとえば、無機材料の場合には、ゲルマニウムをドープしたガラスに光を照射することにより、屈折率を変化させて、光回折格子を作製する方法が知られている。

【0004】

ポリマー材料の場合には、光化学反応活性な低分子をポリマー中に分散させた材料に対してレーザー光を照射して、フォトクロミック反応（フォトブリーチング）を誘起し、それに伴い屈折率を変化させて光回折格子を作製する技術が開示されている（特許文献1参照）。また、上記フォトブリーチングを利用して、屈折率が材料中で連続的に変化した、いわゆる屈折率分布型材料（GRIN材料）を製造する技術も開示されている（特許文献2参照）。

10

これらの技術では、低分子をドープするか、または低分子をポリマー分子中に導入した材料を用いており、場合によりその低分子による光吸収が大きくなり、デバイスの十分な透明性が得られないことがあった。

【0005】

さらに、従来より、代表的な光学用ポリマーとして知られるポリメチルメタクリレート（PMMA）に関し、低分子を導入することなく光照射のみにより屈折率を高くする試みがなされている。しかし、この技術は、325nmの光の照射により0.051という光デバイスにとって十分に大きい屈折率差が得られるものの、PMMAに反応性を付与するため、モノマーであるメチルメタクリレートをあらかじめ酸化してから重合させており、そのため、作製に長時間を要し、工程も煩雑になる問題があった。

20

【0006】

また、モノマーであるメチルメタクリレートを酸化しないで重合した場合は、PMMAの屈折率は上記光を照射しても全く増加しないとの報告がなされている（非特許文献1参照）。さらに、照射する光の波長をより短くした場合は、たとえば、0.2537μmの照射では、PMMAの主鎖を切断し、密度を下げる傾向があるとされ（非特許文献2参照）、Lorentz-Lorenzの式から屈折率を上げることは不可能であることが示唆されている。

【0007】

【特許文献1】特開平7-92313号公報（第2～3頁）

30

【特許文献2】特開平9-178901号公報（第2～6頁）

【非特許文献1】M. J. Bowden, E. A. Chandross, I. P. Kamlinow, 「Applied Optics」vol. 13, p. 113 (1974)

【非特許文献2】W. J. Tomlinson, I. P. Kamlinow, E. A. Chandross, R. L. Fork, W. T. Silfvast, 「Applied Physics Letters」vol. 16, p. 486 (1970)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上述のように、従来の屈折率制御方法では、その方法で作製される光デバイスが十分に透明でない場合があり、またモノマーをあらかじめ酸化する必要があるなど、工程が煩雑で効率が悪くなる場合があった。

40

【0009】

本発明は、このような事情に照らし、あらかじめ酸化させるなどの煩雑な工程が必要でなく、効率的に屈折率を変化させることができ、また光デバイスを作製した場合にその透明性にすぐれるポリマー光学成形体の屈折率制御方法とこれに用いる光屈折率変調重合体ないし光屈折率変調重合体組成物を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0010】

50

本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、特定の重合方法により分子内にラジカル重合性の側鎖ビニル基が残存する重合体を効率良く得る方法を見出し、この重合体ないしその重合体組成物からなるフィルムに紫外線などの放射線を照射して側鎖ビニル基を架橋反応させると、密度変化が大きくなって、屈折率を効率的に変化(増加)でき、しかも照射後でも透明性にすぐれる新規なポリマー光学成形体の屈折率制御方法が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0011】

すなわち、本発明は、つぎの式(1)；



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は炭素数1~20の飽和または不飽和炭化水素基であって、分子内にヘテロ原子やハロゲン原子を含んでいてもよい) 10

で表されるアクリル・ビニル単量体を必須成分とした単量体の重合体であって、分子内にラジカル重合性の側鎖ビニル基が残存しており、放射線を照射したときの屈折率増加(Δn)が照射前後で0.005以上であることを特徴とする光屈折率変調重合体に係るものである。

【0012】

また、本発明は、上記構成の光屈折率変調重合体と、光開始剤、増感剤、連鎖移動剤の中から選ばれる少なくとも1種を含み、放射線を照射したときの屈折率増加(Δn)が照射前後で0.005以上(m-line法によるTEモードで測定)であることを特徴とする光屈折率変調重合体組成物に係るものである。 20

さらに、本発明は、つぎの式(1)；



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は炭素数1~20の飽和または不飽和炭化水素基であって、分子内にヘテロ原子やハロゲン原子を含んでいてもよい)

で表されるアクリル・ビニル単量体を必須成分とした単量体の重合体であって、分子内にラジカル重合性の側鎖ビニル基が残存している重合体と、光開始剤、増感剤、連鎖移動剤の中から選ばれる少なくとも1種を含み、放射線を照射したときの屈折率増加(Δn)が照射前後で0.005以上(m-line法によるTEモードで測定)であることを特徴とする光屈折率変調重合体組成物に係るものである。 30

【0013】

また、本発明は、上記各構成の光屈折率変調重合体または光屈折率変調重合体組成物に対し、放射線を照射することにより、屈折率増加(Δn)が照射前後で0.005以上(m-line法によるTEモードで測定)とすることを特徴とする屈折率制御方法に係るものである。

とくに、本発明は、放射線が紫外線であり、また紫外線の照射光量が 10 J/cm^2 以下である上記構成の屈折率制御方法を提供できるものである。

【0014】

さらに、本発明は、つぎの式(1)；

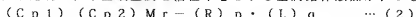


(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は炭素数1~20の飽和または不飽和炭化水素基であって、分子内にヘテロ原子やハロゲン原子を含んでいてもよい) 40

で表されるアクリル・ビニル単量体を必須成分とした単量体を、重合開始剤として、希土類金属を活性中心とする金属錯体触媒を使用して、アニオン重合させることを特徴とする光屈折率変調重合体の製造方法に係るものである。

【0015】

とくに、本発明は、希土類金属を活性中心とする金属錯体触媒が、つぎの式(2)；



(式中、Cp1, Cp2は、相互に独立して、非置換のシクロペンタジエニルまたは置 50

換されたシクロペンタジエニルであり、C p 1 と C p 2 とは直接または連結基を介して結合していてもよい。M r は r 価の希土類金属原子で r は 2 ~ 4 の整数である。R は水素原子または炭素数 1 ~ 3 の直鎖アルキル基である。L は配位能を有する溶媒である。p は R の数、q は L の数で、それぞれ 0 ~ 2 の整数であり、上記 r に対して $r = p + 2$ となるように選択される。)

で表される金属錯体化合物である上記構成の光屈折率変調重合体の製造方法を提供できるものである。

【発明の効果】

【0016】

以上のように、本発明の分子内にラジカル重合性の側鎖ビニル基が残存する光屈折率変調重合体ないし光屈折率変調重合体組成物によれば、従来のようにあらかじめ酸化させるなどの煩雑な工程を経ることなく、その成形体に紫外線などの放射線を適宜の照射量で照射することにより、その屈折率を任意に増加させることができる。

また、上記重合体の共重合成分として各種の単量体をランダムないしブロック共重合させることにより、より高効率で屈折率変化を引き起こすことができる。

さらに、この本発明では、成形体に他の低分子をドーブすることがないので、光デバイスを作製した場合にその透明性にすぐれている。また、本発明により得られる屈折率差は 0.005 以上であり、光デバイスにとって十分に大きい値である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明は、分子内にラジカル重合性の側鎖ビニル基が残存する重合体に対し、放射線を照射して、上記側鎖ビニル基の架橋反応を誘起させ、密度変化によりポリマー光学成形体の屈折率を増加させることを骨子とする。

【0018】

ここで、分子内にラジカル重合性の側鎖ビニル基が残存する重合体としては、ポリビニルメタクリレート（以下、P V M A という）が好適に用いられる。P V M A は、光学ポリマーの中でもすぐれた透明性を有し、また複屈折が起こりにくく、さらに成形性が良好で機械的強度もバランスしている。放射線照射により得られる屈折率差も最も大きいため、本発明においてとくに好ましく用いられる。また、上記 P V M A を構成成分とした共重合体も好ましい。

【0019】

放射線としては、 α 線、 β 線、 γ 線、中性子線、電子線、紫外線などがあるが、とくに紫外線が望ましい。これは、紫外線によると照射装置を簡素化でき、またフィルムの劣化が起こりにくいなどの利点があるためである。

紫外線の波長は、側鎖ビニル基の架橋反応にて重合体を構造変化させ、その密度変化を大きくできる波長であれば、とくに限定されることなく、設定可能である。具体的には、照射強度などとの関係で一概には決められないが、好ましくは 200 ~ 450 nm、とくに 250 ~ 350 nm である。

紫外線の光源としては、照射する波長を考慮して適宜選択される。具体例として、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、紫外線レーザーなどを挙げることができる。また、照射するに当たり、特定の波長を照射するために、波長フィルタを用いることができる。

【0020】

紫外線の照射強度は、小さすぎると分子内にラジカル重合性基を有する重合体の光化学反応を誘起することができず、したがって屈折率変化を得ることができないため、不適であり、逆に強度が大きすぎると、成形体が不透明となったり、脆くなる場合があるため、

10

20

30

40

50

これらを考慮して、適宜設定される。

具体的には、照射する波長によっても異なるが、 $0.001 \sim 3 \text{ W/cm}^2$ 程度とするのが適当であり、好ましくは $0.1 \sim 1 \text{ W/cm}^2$ である。

【0021】

紫外線を照射する時間は、得ようとする屈折率差を考慮して適宜設定される。すなわち、本発明の方法では、成形体の屈折率は紫外線の照射によって連続的に増加するので、照射時間を適当な値に設定することにより、屈折率を任意に制御できる。具体的な照射時間は、紫外線の照射波長・強度によって異なるが、たとえば、P V M A の成形体に $280 \sim 300 \text{ nm}$ を含む紫外線を 300 mW/cm^2 の強度で照射して、屈折率を 0.01 増加させるときの照射時間は、約 $0.5 \sim 2$ 分間程度とするのが適当である。

【0022】

紫外線の積算光量は、 10 J/cm^2 以下、とくに 5 J/cm^2 とするのが望ましい。 10 J/cm^2 を超える照射ではフィルムの劣化が起こる場合があり、またそれに要する時間やコストの面からも実用的でない。

また、紫外線を照射する際には、成形体の温度を高くして行うことができる。これにより分子内にラジカル重合性の側鎖ビニル基が残存する重合体の反応性が高まり、屈折率をより効率的に変化させることができる。具体的な温度は、成形体の溶融温度を超えない範囲で適宜設定することができるが、たとえば、P V M A からなる成形体の場合、約 $40 \sim 70^\circ\text{C}$ が適当である。

さらに、このような紫外線照射による屈折率の増加においては、その使用実施形態の汎用性を考慮し、不活性ガス存在下で行う必要性はとくにないが、望ましくは窒素やアルゴンなどの不活性ガスの存在下で行うのがよく、この場合フィルムと空気界面での表面酸化が抑制されるため、より低照度で大きな屈折率変化が得やすい。

【0023】

このような条件で紫外線を照射することにより、重合体分子内に残存するラジカル重合性の側鎖ビニル基が架橋反応して、これにより密度が上がり、成形体の屈折率を増加させることができる。上記の架橋反応は、成形体の一部を架橋させるなど、密度が大きくなる反応であれば、有効に利用することができる。

なお、本発明の方法により、最大 0.01 以上の屈折率の増加を得ることができるが、実際には 0.005 以上の屈折率差を得ることができれば、光ファイバ、光回折格子などの光デバイスにとって、十分に高い値である。

【0024】

本発明において、光屈折率変調重合体の屈折率は、m-line 法（プリズムカップリング法）を用いて、He-Ne レーザー（波長 633 nm ）で測定される。この場合、TE（トランスバース・エレクトリック）モード（材料のフィルム面と平行方向の光の偏波モード）および TM（トランスバース・マグネティック）モード（材料のフィルム面と垂直方向の偏波モード）での測定が可能であるが、本発明では、TE モードでの屈折率によりその増加分を評価する。

【0025】

とくに光導波路・光集積回路においては、TE モードと TM モード屈折率の差が大きいと、光の伝播損失が大きくなり、光情報に位相が生じるため、好ましくない。よって、TE モードと TM モードの屈折率の差が小さい、つまり材料の偏波依存性ロス（Polarization Dependent Loss: PDL）が少ない材料が求められる。したがって、TE モードと TM モードの屈折率の差は、 0.00100 以下、好ましくは 0.00080 以下であるのが望ましい。

本発明の光屈折率変調材料は、前記の式(1)にみられるようにアクリル系材料からなるため、光導波路材料として汎用されている材料と比較して、複屈折が小さいことから、PDLが小さく有利である。

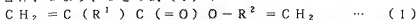
【0026】

本発明の上記の屈折率制御方法を利用すると、種々の光デバイスを作製できる。たとえば、板状の成形体にマスクを介して紫外線を照射して屈折率の高い部分を形成して、光導波路・光集積回路とすることができる。

また、ファイバ状の成形体に干渉縞とした紫外線を照射してファイバの長さ方向に屈折率を周期的に変化させて、光回折格子を作製できる。さらに、紫外線をレンズなどで集光し、その焦点近傍のみが分極率を大きくする反応が誘起可能である条件となるように設定して、成形体の深さ方向での特定位置の屈折率を増加させることもできる。この方法は、3次元光メモリの作製や光ファイバのコア部の形成に利用できる。

【0027】

本発明の光屈折率変調重合体は、上記した分子内にラジカル重合性の側鎖ビニル基が残存する重合体、つまり、つぎの式(1)；



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は炭素数1～20の飽和または不飽和炭化水素基であって、分子内にヘテロ原子やハロゲン原子を含んでいてもよい)

で表されるアクリル・ビニル単量体を必須成分とした単量体の重合体であって、分子内にラジカル重合性の側鎖ビニル基が残存してなるものである。

これには、(a)上記の式(1)で表されるアクリル・ビニル単量体のホモ重合体、(b)式(1)で表されるアクリル・ビニル単量体の2種以上の共重合体、または(c)式(1)で表されるアクリル・ビニル単量体の1種または2種以上とこれ以外の単量体の1種または2種以上との共重合体が含まれる。また、上記の両共重合体は、ブロック重合体であってもランダム重合体であってもよい。

【0028】

上記の式(1)で表されるアクリル・ビニル単量体としては、たとえば、ビニルメタクリレート、ビニルエチルメタクリレート、ビニルオクチルメタクリレート、ビニルヘキシルメタクリレート、ビニルブチルメタクリレート、ビニルアクリレート、ビニルエチルアクリレートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。汎用性や入手性の面より、とくにビニルメタクリレートを使用するのが望ましい。

【0029】

上記のアクリル・ビニル単量体と共重合可能な単量体としては、アニオン重合用の触媒に対し、不活性または触媒を失活させないものであれば使用できる。共重合性の面よりメチルメタクリレート、エチルメタクリレートなどの(メタ)アクリレート類が好ましい。トリフルオロエチルメタクリレートなどのハロゲン原子を含むものやジエチルアミノエチルメタクリレートなどのヘテロ原子を含むものも使用できる。触媒を失活させる官能基を有するものでも、官能基をキャップすることで使用でき、たとえばヒドロキシエチルメタクリレート類などは水酸基をあらかじめトリメチルシリル基などでキャップすれば使用でき、同様にカルボキシル基を有する(メタ)アクリル酸類も使用できる。

【0030】

式(1)で表されるアクリル・ビニル単量体とこれ以外の上記単量体との割合は、放射線照射前後で所望の屈折率変化が損なわれなければ、とくに限定されない。一般には、後者の単量体が単量体全体の10～70モル%、とくに10～50モル%となるようにすると、前者の単量体の側鎖ビニル基の反応性を低下させることなく共重合化のメリットを発揮させることができる。

つまり、成形体のフィルム物性、透明性、製造コストなどの点より、成形体を構成する

10

20

30

40

50

ポリマー材料の種類が最適化され、また共重合化により銅鎖ビニル基の初期反応性が向上するため、より低放射線照度で屈折率変化を可能とできる組み合わせが存在する。

【0031】

本発明において、上記の光屈折率変調重合体を得るには、アニオン系重合開始剤が好適に使用される。ラジカル重合開始剤では重合中に側鎖ビニル基も消費されてしまうため、屈折率変化に使用するビニル基を得ることができず、また溶剤に不溶なネットワークポリマー（ゲル）になってしまう。また、汎用的なアニオン重合開始剤である有機金属化合物としてのBuLiやグリニャー試薬などは、側鎖ビニル基の一部が重合中に架橋反応してしまい、また得られる重合体の収率や分子量が低くなるため、好ましくない。

【0032】

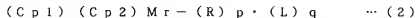
このため、本発明では、上記重合体を得るためのアニオン重合開始剤として、希土類金属を活性中心とする金属錯体触媒を使用する。

10

ここで、希土類金属とは、Sc、Y、ランタノイドまたはアクチノイドなどの13族金属を指し、活性中心とは、単量体に配位または結合して直接重合反応を開始する部位をいう。このような金属錯体触媒は、いわゆるメタロセン触媒と呼ばれており、これには、シクロペンタジエンルと金属イオンとの錯体、インデンルと金属イオンとの錯体、フルオレニルと金属イオンとの錯体などが挙げられる。これらの中でも、シクロペンタジエンルと金属イオンとの錯体がとくに好ましい。

【0033】

このような金属錯体触媒としては、



(式中、Cp1、Cp2は、相互に独立して、非置換のシクロペンタジエンルまたは置換されたシクロペンタジエンルであり、Cp1とCp2とは直接または連結基を介して結合していてもよい。Mrはr価の希土類金属原子でrは2～4の整数である。Rは水素原子または炭素数1～3の直鎖アルキル基である。Lは配位能を有する溶媒である。pはRの数、qはLの数で、それぞれ0～2の整数であり、上記rに対してr = p + 2となるように選択される。)

で表される金属錯体化合物が好ましく用いられる。

【0034】

上記の式(2)において、Cp1またはCp2が置換されたシクロペンタジエンルである場合、置換基としてはメチル基またはトリメチルシリル基が好ましい。置換基の数としては3～5が好ましい。

20

30

Cp1またはCp2には、 C_5H_5 、 $C_5(CH_3)_5$ 、 $C_5H_2(CH_3)_3$ 、 $C_5(CH_2CH_3)_5$ 、 $C_5H_2(CH_2CH_3)_3$ 、 $C_5H_2[CH(CH_3)_2]_3$ 、 $C_5H_2[Si(CH_3)_3]_3$ 、 $C_5H_2[CH(CH_3)_2]_3$ などがある。

【0035】

Cp1とCp2とは、直接または連結基を介して結合していてもよく、とくに連結基を介して結合しているのが望ましい。

40

連結基としては、 $-(CH_2)_n[Si(CH_3)_2]_m-[n, mはそれぞれ0～3の整数であり、(m+n)は1～3である]$ が好ましく、とくにジメチルシリル基(nが0でmが1)、ジメチレン(nが2でmが0)であるのが好ましい。また、連結基は、エーテル性の酸素原子などのヘテロ原子を含む基であってもよい。

【0036】

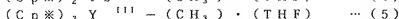
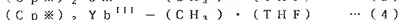
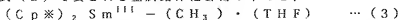
また、上記の式(2)において、Mは活性中心となるr価の希土類金属原子で、イットリウム(Y)、イッテルビウム(Yb)、サマリウム(Sm)、ルテチウム(Lu)が好ましい。その価数(r)は2、3または4であり、とくに2または3が好ましい。

50

R は、水素原子または炭素数 1～3 の直鎖アルキル基であり、メチル基が好ましい。I は配位能を有する溶媒であり、ヘテロ原子を含む溶媒が好ましく、エーテル系溶媒が好ましい。エーテル系溶媒は、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピランなどの環状エーテル系溶媒、ジエチルエーテル、t-ブチルメチルエーテルなどが好ましい。

【0037】

上記の式(2)で表される金属錯体化合物の中でも、



(式中、Cp* は 1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニルであり、T H F はテトラヒドロフランである。)

のうちのいずれかで表される金属錯体化合物がとくに好ましい。

【0038】

本発明において、重合開始剤として使用する上記した希土類金属を活性中心とする金属錯体触媒は、重合性単量体に対し、0.01～10モル%の使用量とするのが好ましく、とくに0.1～5モル%の使用量とするのが好ましい。この金属錯体触媒の使用量が過少ではアニオン重合を進めにくく、また過多となると分子量や分子量分布などの重合体の特性に支障をきたしやすい。

【0039】

アニオン重合は、無水かつ無酸素の条件下で行うのが望ましい。また、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で実施するのが好ましい。さらに、重合反応は溶媒の存在下で実施するのが望ましく、溶媒は非極性溶媒が好ましく、とくにベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系非極性溶媒が好ましい。

重合時の重合性単量体の量は、溶媒中5～30重量%とするのがよい。5重量%未満では分子量を十分に大きくできないおそれがあり、30重量%を超えると重合中に系の粘度が上がり、重合転化率が低下するおそれがある。

【0040】

重合温度は、100℃以下とするのが好ましく、とくに-95℃～+30℃程度とするのが好ましく、最も好ましくは-95℃～-25℃とするのがよい。低温で重合反応を行うほど、生成重合体の立体規則性が向上し、後述するシンジオタクティシティーが向上する傾向がみられる。

【0041】

このようにして得られる重合体は、重合体分子内に未反応のラジカル重合性の側鎖ビニル基が残存しており、その残存率は90%以上であるのが好ましく、さらに95%以上であるのが望ましい。

ここで、未反応のラジカル重合性の側鎖ビニルの残存率は、たとえば ^1H-NMR により求めることができる。たとえば、ポリビニルメタクリレート(PVMA)の場合、ビニル基由来のプロトンに帰属されるピーク(4.9ppm付近)と、 α 位のメチル基由来のプロトンに帰属されるピーク(1.3～0.6ppm)との面積比より、算出することができる。

【0042】

また、上記アニオン重合方法により得られる本発明の光屈折率変調重合体は、単量体の選択により、立体規則性がシンジオタクティシティー(r_r)で70%以上であるのが望ましい。そうであることにより、重合体のガラス転移点(T_g)がはるかに高くなり、耐熱性にすぐれたものとなる。

すなわち、希土類金属を活性中心とする金属メタロセン錯体触媒の存在下に重合して得られる光屈折率変調重合体、つまり分子内にラジカル重合性の側鎖ビニル基を有する重合

体は、シンジオタクティシティー (r r) が 70%以上となりうる。

【0043】

一般に、シンジオタクティシティーとは、以下のように説明される。

鎖状重合体分子の主鎖を形成する繰返し単位の炭素原子に 2 種の異なる原子または原子団 (置換基) が結合していると、この炭素原子を中心にして立体異性が生じる。このとき、任意の繰返し単位において、主鎖に沿って隣の単位が常に反対の立体配置を採るものをシンジオタクティック、主鎖に沿って隣の単位が常に同じ立体配置を採るものをアイソタクティック、主鎖に沿って隣の単位の立体配置が任意であるものをアタクティック、とそれぞれいう。また、ポリマー鎖中の全立体配置のシンジオタクティック部分の割合をシンジオタクティシティー、アイソタクティック部分の割合をアイソタクティシティー、アタクティック部分の割合をアタクティシティー、とそれぞれいう。

【0044】

シンジオタクティシティーは、ポリマーの立体規則性を表す指標である。

本発明におけるシンジオタクティシティーの値は、重合体を構成する単量体由来の重合単位の全量のうち、シンジオタクティックなトリアドの重合単位の割合をモル%で表した値である。この明細書において、トリアドとは、重合体の繰返し単位の 3 つからなる連鎖をいう。3 つの繰返し単位のカルボニル基の α -炭素 (不斉炭素) の立体配置の一方を d、他方を l と表現した場合、ddd または lll で連なる連鎖をアイソタクティックなトリアド、dll または ldl で連なる連鎖をシンジオタクティックなトリアド、dll、lld、ldl、ldd で連なる連鎖をヘテロタクティックなトリアドという。

【0045】

シンジオタクティシティーは、核磁気共鳴スペクトル (NMR) 法により、求められる。すなわち、本発明の重合体をこれを溶解する重水素化溶媒で溶解または膨潤させ、 ^1H -NMR 法または ^{13}C -NMR 法により測定し、シンジオタクティシティー、アイソタクティシティー、アタクティシティーを反映するシグナルの積分値を測定し、これらの比を求めることにより、算出できる。

【0046】

本発明の重合体が重水素化溶媒に難溶性である場合には、必要に応じて、重水素化溶媒または重水素化されていない溶媒を追加して、用いてもよい。重水素化されていない溶媒を用いる場合は、NMR の測定に影響を及ぼさない原子を含む溶媒を選択するのが好ましく、たとえば ^1H -NMR スペクトルデータに影響をおよぼさない重クロロホルム、重ペンゼンが挙げられる。

なお、NMR における測定核の選択は、重合体のスペクトルパターンに応じて適宜変更することができる。基本的には、 ^1H -NMR スペクトルによるのが好ましく、 ^1H -NMR データにおける必要なピークが、他の不要なピークと重なる場合または ^1H -NMR では測定できない場合には、 ^{13}C -NMR スペクトルによるのが好ましい。

【0047】

具体的には、ビニル (メタ) アクリレート単量体のカルボニル基の α -炭素に結合する置換基 X が水素原子またはメチル基である場合、この X に由来する ^1H -NMR のシグナルは、シンジオタクティックなトリアド中の水素原子、アイソタクティックなトリアド中の水素原子、アタクティックなトリアド中の水素原子で異なるケミカルシフトを持つことを利用して、これらのシグナルの面積比を求めることにより、シンジオタクティックなトリアド (r r)、アタクティック (ヘテロタクティックという) なトリアド (m r)、アイソタクティックなトリアド (m m) の割合 (r r / m r / m m) が求められる。

なお、NMR スペクトルの帰属の参考として、新版高分子分析ハンドブック、日本分析化学会編 (1995)、Mac k r o m o l : C h e m . , R a p i d . C o m m u n . 50

、14、719 (1993)を使用した。

【0048】

また、ビニル(メタ)アクリレート単量体のカルボニル基の α -炭素に結合する置換基がフッ素原子またはトリフルオロメチル基である場合のシンジオタクティシティーは、 13C-NMR ピークの面積比によって求められる。

すなわち、カルボニル基の α -炭素の 13C-NMR シグナルが、シンジオタクティックなトリアド中の炭素原子、アイソタクティックなトリアド中の炭素原子、アタクティックなトリアド中の炭素原子で異なることを利用して、これらのピークの面積比を求めることにより、 $(r_r/m_r/mm)$ が求められる。

【0049】

本発明におけるシンジオタクティシティーは、このように求められる各タクティシティーから、 $[r_r/(r_r+m_r+mm)] \times 100(\%)$ として、算出される値である。本発明の製造方法により得られる重合体は、このシンジオタクティシティー(r_r)が、70%以上という高い値をとることにより、アタクティックなポリマーと比べて、耐熱性や強度の点ですぐれたものとなる。シンジオタクティシティーが高いほど、これらの物性が向上する。

【0050】

本発明の重合体は、従来の重合体に比べて、耐熱性や強度の面で、優位な物性を有している。また、本発明の重合体は、数平均分子量が2,000以上であり、分子量が高いほど、強度および物性の面で望ましいことから、とくに2万以上であるのが好ましく、通常50万以下であるのがよい。

【0051】

このように構成される本発明の光屈折率変調重合体は、放射線を照射することで0.005以上、好ましくは0.01以上の屈折率増加(Δn)を示すことが必要である。0.005以上の屈折率差を得ることができれば、光ファイバー、光回折格子などの光デバイスに適用できる。なお、この際の放射線の照射量としては、たとえば紫外線の場合、 $10\text{J}/\text{cm}^2$ 以下、好ましくは $5\text{J}/\text{cm}^2$ 以下であるのがよい。 $10\text{J}/\text{cm}^2$ を超えて紫外線を照射しないといけない場合、フィルムが黄変して透明性を損なったり、形状が変化(シュリンク)する場合がある。

【0052】

本発明においては、上記の光屈折率変調重合体に、必要に応じて、光の作用によりラジカル種を発生して重合を開始させる、いわゆる光開始剤を配合できる。また、光開始剤としての光増感剤を配合できる。さらに、連鎖移動剤を配合してもよい。このような光開始剤、光増感剤または連鎖移動剤を配合することにより、側鎖ビニル基の架橋反応性が向上し、屈折率変化(増加)をより良く引き起こすことができる。

【0053】

上記の光開始剤、増感剤または連鎖移動剤は、目的に応じて、任意に使用できる。たとえば、紫外領域に吸収を有し、ラジカルを発生する光開始剤としては、水素引抜き型のベンゾフェノン系、アセトフェノン系、チオキサントン系などが挙げられ、分子内開裂型としては、ベンゾイン系、アルキルフェノン系などが挙げられる〔参考文献：光硬化技術実用ガイド(テクノネット社)2002〕。

光増感剤(光開始剤)としては、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどのアミン系化合物や、4-ジメチルアミノ安息香酸エチルなどのアミノ化合物などが挙げられるが、これに限定されるものではない〔参考文献：紫外線硬化システム(総合技術センター)平成2年〕。

【0054】

また、米国特許第3,652,275号明細書には、光開始剤と併用して、連鎖移動剤が光硬化システムとして有効であるとの記載がある。

10

20

30

40

50

このような連鎖移動剤としては、トリメチロールプロパントリス-3-メルカプトプロピオネート、N-フェニルグリシン、1,1-ジメチル-3,5-ジケトシクロヘキセン、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、ペンタエリスリトールテトラキス(メルカプトアセテート)、4-アセトアミドチオフェノール、メルカプトコハク酸、ドデカンチオール、 β -メルカプトエタノール、2-メルカプトエタンスルホン酸、1-フェニル-4H-テトラゾール-5-チオール、6-メルカプトプリンモノヒドレート、ビス(5-メルカプト-1,3,4-チオジアゾール-2-イル)、2-メルカプト-5-ニトロベンズイミダゾール、2-メルカプト-4-スルホ-6-クロロベンズオキサゾールなどからなる群より選ばれるものが挙げられる。ポリマーとの相溶性、反応促進性や汎用性の観点から、特に好ましい化合物は、2-メルカプトベンズオキサゾール(2-MBO)、2-メルカプトベンズイミダゾール(2-MBI)、2-メルカプトベンゾチアゾール(2-MBT)およびトリメチロールプロパントリス-3-メルカプトプロピオネートなどである。

【0055】

なお、本発明では、放射線として主に紫外線領域の光を利用した屈折率の増加について記載しているが、その屈折率の増加の原理からすれば、紫外線以外の領域の光(たとえば可視領域)でも、その波長に吸収があり、開始剤を励起できる組み合わせを用いることにより、屈折率の増加が期待されることは容易に想像される。

また、既述のとおり、本発明においては、紫外線以外の放射線として、 α 線、 β 線、 γ 線、中性子線、電子線などを使用できるものである。

【0056】

さらに、本発明では、上記した光屈折率変調重合体のように、重合体単体で屈折率増加(Δn)が0.005以上であるような重合体でなくとも、前記の光開始剤、光増感剤、連鎖移動剤の中から選ばれる少なくとも1種を配合した光屈折率変調重合体組成物とすることにより、本発明の目的を達成することもできる。

このような組成物においても、放射線照射後に0.005以上(好ましくは0.01以上)の屈折率増加(Δn)を得るため、放射線の照射量は、たとえば紫外線の場合、10 J/cm²以下、好ましくは5 J/cm²以下であるのがよい。

【0057】

以下に、本発明の実施例として、重合体として、P.V.M.Aつまりビニルメタクリレートホモ重合体(実施例1)、ビニルメタクリレートと他の単量体とのランダム共重合体(実施例2~4)、ビニルメタクリレートと他の単量体とのブロック共重合体(実施例8,9)を使用し、これらの光屈折率変調重合体ないし重合体組成物に対して、紫外線照射により屈折率を増加させる例について、記載する。

また、重合体としてP.V.M.Aを使用し、紫外線照射を窒素ガス雰囲気下で行った例(実施例5~7)についても記載する。さらに比較のため、ポリメチルメタクリレートに対し紫外線照射を行ったときの例(比較例1)も、併せて記載する。

【実施例1】

【0058】

<触媒の合成>

配位アニオン重合触媒を、以下のように合成した。

アルゴン置換した1リットルのフラスコに、SmI₂ 3.9616gと、テトラヒドロフラン330mlを加え、攪拌しながら、ペンタメチルシクロペンタジエニルカリウム塩[(C₅Me₅)K] 4.5、858gを加え、室温で反応させ、その後、THFを減圧除去し、固形物をトリエンを加えて、上澄みを回収し、減圧乾燥させたのち、THFとヘキ

10

20

30

40

50

サンで $[(C_5Me_5)_2Sm(THF)_2]$ の再結晶を行った。この $[(C_5Me_5)_2Sm(THF)_2]$ 2.5g を、トルエン 60ml に溶解し、トリエチルアルミニウム 2.2ml を加え、攪拌して反応を行った。沈殿物を除去したのち、再結晶を行ない、 $(C_5Me_5)_2SmMe(THF)$ を得た。

【0059】

<PVMA の合成>

十分に水分、空気を除いたシュレンク管に、十分に乾燥、脱気したトルエンを 80ml 加え、 CaH_2 で乾燥後、蒸留精製したビニルメタクリレート 20ml (18.7g / 166.4mmol) を加えた。内温を $-78^\circ C$ に調整したのち、前記の方法で合成した触媒である $(C_5Me_5)_2SmMe(THF)$ 0.189g (0.373mmol) を乾燥トルエン 5ml で希釈したものを仕込み、重合を開始した。触媒量は、単量体 / 触媒比が 446 となるようにし、理論分子量を約 50,000 に設定した。重合温度 $-78^\circ C$ で 3 時間反応させたのち、反応系にメタノールを加えて重合反応を停止した。さらに、メタノールを加えて生成した重合体 (ポリビニルメタクリレート) を沈降させて単離し、酢酸エチルに溶解したのち、再度メタノールで再沈殿させて、精製した。

重合体の乾燥は、減圧乾燥により行った。生成した重合体の収量は 18.7g (収率 > 99 重量%) であった。また、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により求めた数平均分子量 (M_n) は 77,000、重量平均分子量 (M_w) は 115,000 で、分子量分布 (M_w / M_n) は 1.49 であった。さらに、 ^1H-NMR により求めた重合体中のラジカル重合性の側鎖ビニル基の残存率 [ビニル基の残存率 (%) = ビニル基 (4.9ppm) / メチル基 (1.3~0.6ppm) $\times 100$] は 100% であり、主鎖の立体規則性は、シンジオタクティシティー (r_r) が 92% であった。

上記重合体 (ポリビニルメタクリレート) の ^1H-NMR チャートを、図 1 に示した。また、この ^1H-NMR チャートにおけるタクティシティーの算出に用いた主鎖メチル基の拡大図を、図 2 に示した。上記タクティシティーの算出には、1.2~0.9ppm に検出されるポリビニルメタクリレートの主鎖のメチル基 (1.19ppm 付近 (mm)、1.07ppm (mr)、0.92ppm (rr)) の積分曲線を用いた。

つぎに、このようにして得たポリビニルメタクリレート (PVMA) 約 0.1g を酢酸エチル 50ml に浸漬し、2 日間振盪した。酢酸エチル不溶成分を抽出し十分に乾燥させ、その重さを酢酸エチル溶解前の全重合体重量で割り、不溶成分の割合 (ゲル分率) を求めたところ、0 重量% であった。

【0060】

<光照射サンプルの作製>

上記の PVMA 0.1g を酢酸エチル 0.4ml に入れ、攪拌して完全に溶解させた。つぎに、クリーンルーム内において、この PVMA / 酢酸エチル溶液をスピニングコート (MIKAS A 製の商品名「スピニングコート 1H-DX」) にてシリコンウエハにスピニングコートした。スピニングコートの条件は 2,000rpm、2 秒とし、その後、 $80^\circ C$ に設定したホットプレート上で、約 4 分間溶解を乾燥させた。さらに、スピニングコートしたものを $50^\circ C$ で 5 時間真空乾燥し、シリコンウエハ基板上に厚さが約 7 μm の PVMA フィルムを得た。なお、上記のシリコンウエハ基板は、とくに洗浄処理をせずに使用した。

つぎに、このシリコンウエハ基板上の PVMA フィルムに対して紫外線を照射した。照射に当たっては、UV 照射装置 CV-110Q-G (装置型式名; フュージョンUVシステムズ・ジャパン (株) 製) を使い、光源にはメタルハライドランプを使用した。なお、メタルハライドランプは波長が 250~450nm の光を発しているが、あらかじめ PVMA の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、280~300nm で側鎖ビニル基の吸収を示したため、他の波長の照射の影響はないと判断し、波長フィルターはとくに使用

しなかった。

また、照射強度は、高エネルギー用UVラジオメーター、UVパワーバック照射測定器〔商品名：フュージョンUVシステムズ・ジャパン（株）製〕により測定した。紫外線照射は、Dバルブ、出力55%、照射距離25mm、ライン速度2m/分の条件でフィルターを使用せずに行った。この条件での積算光量は4.242J/cm²であった。各波長での照射度と光量を表1に示す。

【0061】

表1

UV波長帯域	照射度 (W/cm ²)	光量 (J/cm ²)
UVA (320~390nm)	1.373	1.971
UVB (280~320nm)	0.725	0.962
UVC (250~260nm)	0.071	0.100
UVV (395~445nm)	0.861	1.209
積算量	—	4.242

【0062】

紫外線の各照射時間におけるPVMAフィルムの屈折率を、m-Line法（プリズムカップリング法）を用いて、He-Neレーザー（波長633nm）、TE（トランスバース・エレクトリック）モード（材料のフィルム面と平行方向の光の偏波モード）およびTM（トランスバース・マグネチック）モード（材料のフィルム面と垂直方向の光の偏波モード）で測定した。結果は、表2に示されるとおりであった。

【0063】

表2

積算光量 (J/cm ²)	TEモード	Δn (屈折率差)	TMモード	Δn (屈折率差)
0	1.49510	—	1.49486	—
4.2	1.50399	0.00899	1.50505	0.01019
8.4	1.50599	0.01089	1.50609	0.01123

【0064】

上記の結果から明らかなように、通算8.4J/cm²の積算光量の照射により、屈折率をTEモードで1.49510から1.50599（屈折率差0.01089）まで増加でき、光デバイスへの応用にとって十分に大きな値を得ることができた。また、このときの複屈折（TM-TEの絶対値）は0.0001と非常に小さかった。

つぎに、上記通算8.4J/cm²の積算光量の照射時におけるフィルムの透明性およびヘイズ値を、反射・透過率計HR-100型〔装置型式名：村上色彩技術研究所（株）製〕を用いて、評価した。その結果、紫外線照射後の全光線透過率は92%であり、ヘイズ値は3%であった。

10

20

30

40

50

【実施例 2】

【0065】

< VMA と他の単量体とのランダム共重合体の合成 >

実施例 1 で合成した触媒を用いて、ビニルメタクリレート (VMA) とメチルメタクリレート (MMA) とのランダム共重合体を合成した。

十分に水分、空気を除いたシュレンク管に、十分に乾燥、脱気したトルエンを 50 ml 加え、 CaH_2 で乾燥後、蒸留精製した VMA 7.5 ml (7.0 g / 62.4 ミリモル)、MMA 7.5 ml (7.0 g / 70.1 ミリモル) を加えた。内温を -78°C に調整したのち、触媒として $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{SmMe}(\text{THF})0.198\text{ g}$ (0.390 ミリモル) を乾燥トルエン 5 ml で希釈したものを仕込み、重合を開始した。触媒量は、単量体/触媒比が 160 (VMA) と 180 (MMA) となるようにし、理論分子量を約 36,000 に設定した。重合温度 -78°C で 3 時間反応させたのち、反応系にメタノールを加えて重合反応を停止した。さらにメタノールを加えて生成した重合体を沈降させて単離し、酢酸エチルに溶解したのち、再度メタノールで再沈降させて精製した。得られた重合体 (VMA-MMA ランダム共重合体) を減圧乾燥した。

この重合体は VMA と MMA との共重合比率 (モル%) が 47 : 53 であった。重合体の収量は 8.0 g (収率 57.1 重量%) であった。GPC による数平均分子量 (M_n) は 35,900、重量平均分子量 (M_w) は 43,600 であり、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.44 であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ により求めた重合体中のラジカル重合性の側鎖ビニル基の残存率 [ビニル基の残存率 (%) = ビニル基 (4.9 ppm) / メチル基 (1.3 ~ 0.6 ppm) $\times 100$] は 100% であり、主鎖の立体的規則性は、MMA と併せて、シンジオタクティシティー (rr) が 90% であった。

つぎに、このようにして得られた重合体 (VMA-MMA ランダム共重合体) 約 0.1 g を酢酸エチル 50 ml に浸漬し、2 日間振盪させた。酢酸エチル不溶成分を抽出し十分に乾燥させ、その重さを酢酸エチル溶解前の全重合体量で割り、不溶成分の割合 (ゲル分率) を求めた結果、0 重量% であった。

【0066】

< 光照射サンプルの作製 >

上記の VMA-MMA ランダム共重合体に、光開始剤として 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1 (チバガイギー社製の「イルガキュア-907」) を、上記ランダム共重合体に対して 1 重量% 配合し、実施例 1 と同様にして、シリコンウエハ基板上にフィルムを作製し、紫外線照射による屈折率変化を、 $m\text{-Line}$ 法 (プリズムカップリング法) により測定した。この結果は、表 3 に示されるとおりであった。

【0067】

表 3

積算光量 (J/cm^2)	TE モード Δn (屈折率差)	TM モード Δn (屈折率差)
0	1.49427	1.49440
4.2	1.50502	1.50525
8.4	1.50403	1.50415

【0068】

10

20

30

40

50

上記の結果から明らかなように、VMA-MMAランダム共重合体を使用した実施例2は、通算4.2 J/cm²の積算光量の照射により、屈折率をTEモードで1.49427から1.50502（屈折率差0.01075）まで増加させることができ、光デバイスへの応用にとって十分に大きな値を得ることができた。上記0.01の屈折率変化を得たときの紫外線の照射量は、実施例1ではほぼ同じ屈折率変化を得るのに必要な紫外線照射量よりも低く、より低照度で効率良く屈折率変化を得ることが可能となった。また、このときの複屈折（TM-TEの絶対値）は0.00023と非常に小さいものであった。さらに、このときのフィルムの全光線透過率およびヘイズ値を前記と同様にして調べた結果、全光線透過率は92%、ヘイズ値は3%であった。

【実施例3】

【0069】

＜VMAと他の単量体とのランダム共重合体の合成＞

単量体組成を、VMA 10 ml（83.2ミリモル）およびN'，N'-ジメチルアミノエチルメタクリレート（DMMA）2.8 ml（16.64ミリモル）に変更し、触媒である（C₅Me₅）₂SmMe（THF）の量を0.095 g（0.187ミリモル）に、トルエンの量を51 mlに、それぞれ変更した以外は、実施例2と同様にして、VMA-DMMAランダム共重合体を得た。

この重合体はVMAとDMMAとの共重合比率（モル%）が83：17であった。重合体の収量は5.45 g（収率45.6重量%）であった。また、GPCによる数平均分子量（M_n）は65,000、重量平均分子量（M_w）は91,600であり、分子量分布（M_w/M_n）は1.41であった。また、¹H-NMRにより求めた重合体中のラジカル重合性の側鎖ビニル基の残存率は100%であり、主鎖の立体規則性は、シンジオタクティシティ（r_r）が92%であった。さらに、この重合体の不溶成分の割合（ゲル分率）を前記と同様に測定したところ、0重量%であった。

【0070】

＜光照射サンプルの作製＞

つぎに、このVMA-DMMAランダム共重合体を用いて、実施例2と同様にして、光照射サンプルとしてのフィルムを作製した。このフィルムについて、紫外線照射による屈折率変化を、m-Line法（プリズムカップリング法）により、測定した。この測定結果は、表4に示されるとおりであった。

【0071】

表 4

積算光量 (J/cm ²)	TEモード	Δn (屈折率差)	TMモード	Δn (屈折率差)
0	1.49536	—	1.49542	—
4.2	1.50440	0.00904	1.50466	0.00924
8.4	1.50573	0.01037	1.50583	0.01041

【0072】

上記の結果から明らかなように、VMA-DMMAランダム共重合体を用いた実施例3では、通算8.4 J/cm²の積算光量の紫外線照射により、屈折率（TEモード）を1.49536から1.50573（屈折率差0.01037）まで増加させることができ、光デバイスへの応用にとって十分に大きな値を得ることができた。また、このときの複屈折（TM-TEの絶対値）は0.00010と非常に小さいものであった。さらに、このときのフィルムの全光線透過率およびヘイズ値を前記と同様に調べた結果、全光線透過率

10

20

30

40

50

は90%、ヘイズ値は2%であった。

【実施例4】

【0073】

<VMAと他の単量体とのランダム共重合体の合成>

単量体組成を、VMA 5ml (41.6ミリモル)およびパーフルオロオクチルエチルメタクリレート (共栄社化学製の商品名「ライトエステルFM-108」) (以下、PFMAという) 5ml (15.59ミリモル)に変更し、触媒である $(C_5Me_5)_2SmMe$ (THF)の量を0.095g (0.187ミリモル)に、トルエンの量を40mlに、それぞれ変更した以外は、実施例2と同様に、VMA-PFMAランダム共重合体を得た。

10

この重合体はVMAとPFMAとの共重合比率(モル%)が73:27であった。重合体の収量は2.81g (収率21.7重量%)であった。また、GPCによる数平均分子量(M_n)は41,900、重量平均分子量(M_w)は56,200であり、分子量分布(M_w/M_n)は1.34であった。また、 ^1H-NMR により求めた重合体中のラジカル重合性の側鎖ビニル基の残存率は100%であり、主鎖の立体規則性は、シンジオタクティシティ(r_r)が90%であった。さらに、この重合体の不溶成分の割合(ゲル分率)を前記と同様に測定したところ、0重量%であった。

【0074】

<光照射サンプルの作製>

つぎに、このVMA-PFMAランダム共重合体を用いて、実施例2と同様に、光照射サンプルとしてのフィルムを製した。このフィルムについて、紫外線照射による屈折率変化を、 $m-L$ ine法(プリズムカップリング法)により、測定した。この測定結果は、表5に示されるとおりであった。

20

【0075】

表 5

積算光量 (J/cm^2)	TEモード Δn (屈折率差)	TMモード Δn (屈折率差)
0	1.47425	1.47492
4.2	1.48630	0.01205
8.4	1.48304	0.00879

30

【0076】

上記の結果から明かなように、VMA-PFMAランダム共重合体を用いた実施例4では、通算 $8.4 J/cm^2$ の積算光量の紫外線照射により、屈折率(TEモード)を1.47425から1.48304(屈折率差0.00879)まで増加させることができ、光デバイスへの応用にとって十分に大きな値を得ることができた。また、このときの複屈折(TM-TEの絶対値)は0.00030と非常に小さいものであった。さらに、このときのフィルムの全光線透過率およびヘイズ値を前記と同様に調べた結果、全光線透過率は90%、ヘイズ値は3%であった。

40

【実施例5】

【0077】

実施例1で得たPVMAに、光開始剤として2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1(チバガイギー社製の「イルガキュア907」)をあらかじめ酢酸エチルに1重量%で溶解させたものを、PVMAに対して、固形分で1重量%になるよう配合し、実施例1と同様に、光照射サンプルとしてのフィルムを

50

作製した。このフィルムについて、紫外線照射を窒素ガス雰囲気下で行うようにした以外は、実施例 1 と同様にして、フィルムの屈折率変化を測定した。この結果は、表 6 および図 3 に示されるとおりであった。

10

【0078】

表 6

積算光量 (J/cm^2)	TEモード	Δn (屈折率差)	TMモード	Δn (屈折率差)
0	1.49325	—	1.49291	—
0.050	1.49986	0.00661	1.50015	0.00724
0.100	1.49906	0.00581	1.49879	0.00588
0.200	1.49925	0.00600	1.49694	0.00403
0.500	1.50288	0.00963	1.50347	0.01056
0.750	1.50242	0.00917	1.50375	0.01084
1.000	1.50319	0.00994	1.50372	0.01081
2.000	1.50294	0.00969	1.50381	0.01090
4.000	1.50271	0.00946	1.50315	0.01024

20

30

【0079】

上記の結果から明らかのように、光開始剤を配合し紫外線照射を窒素ガス雰囲気下で行った実施例 5 では、通算 $0.5 \text{ J}/\text{cm}^2$ の積算光量の紫外線照射により、屈折率 (TEモード) を 1.49325 から 1.50288 (屈折率差 0.00963) まで増加でき、光デバイスへの応用にとって十分に大きな値を得ることができた。このときの紫外線照射量は、窒素ガス雰囲気としなかった実施例 1 ではほぼ同じ屈折率変化を得るのに必要な紫外線照射量よりも低く、より低照度で効率良く屈折率変化を得ることができた。また、このときの複屈折 (TM-TE の絶対値) は 0.00059 と非常に小さいものであった。

40

【実施例 6】

【0080】

連鎖移動剤として 2-メルカプトベンゾチアゾール 0.001 g (1 重量%) を配合した以外は、実施例 5 と同様にして、光照射サンプルとしてのフィルムを作製した。このフィルムについて、実施例 5 と同様に窒素ガス雰囲気下で紫外線照射を行い、フィルムの屈折率変化を測定した。この測定結果は、表 7 および図 3 に示されるとおりであった。

【実施例 7】

50

【0081】

連鎖移動剤としてトリメチロールプロパントリスー３－メルカプトプロピオネート 0.001g（1重量％）を配合した以外は、実施例 5 と同様にして、光照射サンプルとしてのフィルムを作製した。このフィルムについて、実施例 5 と同様に窒素ガス雰囲気下で紫外線照射を行い、フィルムの屈折率変化を測定した。この測定結果は、表 8 および図 3 に示されるとおりであった。

【0082】

表 7

積算光量 (J/cm^2)	TEモード	Δn (屈折率差)	TMモード	Δn (屈折率差)
0	1.49355	—	1.49374	—
0.050	1.49701	0.00346	1.49762	0.00388
0.100	1.50019	0.00664	1.50106	0.00732
0.200	1.50695	0.01340	1.50759	0.01385
0.500	1.50654	0.01299	1.50631	0.01257
0.750	1.50625	0.01270	1.50621	0.01247
1.000	1.50550	0.01195	1.50501	0.01127
2.000	1.50547	0.01192	1.50578	0.01204
4.000	1.50633	0.01278	1.50646	0.01272

【0083】

表 8

積算光量 (J/cm^2)	TEモード	Δn (屈折率差)	TMモード	Δn (屈折率差)
0	1.49245	—	1.49261	—
0.050	1.49977	0.00732	1.49981	0.00720
0.100	1.50413	0.01168	1.50421	0.01160
0.200	1.50787	0.01542	1.50769	0.01508
0.500	1.50845	0.01600	1.50882	0.01621
0.750	1.50842	0.01597	1.50862	0.01601
1.000	1.50728	0.01483	1.50745	0.01484

	2. 0 0 0		1.50807		0.01562
					1.50832
					0.01571
	4. 0 0 0		1.50823		0.01578
					1.50833
					0.01572

【0084】

上記の結果から明らかなように、P V M A に連鎖移動剤を加えた実施例 6、7 のうち、実施例 6 では通算 0.5 J/cm^2 の積算光量の紫外線照射により、屈折率 (T E モード) を 1.49355 から 1.50654 (屈折率差 0.01299) まで増加させることができ、また実施例 7 では通算 0.5 J/cm^2 の積算光量の紫外線照射により、屈折率 (T E モード) を 1.49245 から 1.50845 (屈折率差 0.01600) まで増加させることができ、いずれも、光デバイスへの応用にとって十分に大きな値を得ることができた。これらの屈折率変化量は、連鎖移動剤を加えない実施例 5 の場合よりも大きく、さらに低照度で効率良く屈折率変化を得ることができた。また、このときの複屈折 (T M - T E の絶対値) は、実施例 6 で 0.00023、実施例 7 で 0.00037 であり、いずれも、非常に小さいものであった。

【実施例 8】

【0085】

< V M A と他の単量体とのブロック共重合体の合成 >

実施例 1 で合成した触媒を用い、V M A と M M A とのブロック共重合体を合成した。

十分に水分、空気を除いたシュレンク管に、十分に乾燥、脱気したトルエンを 50 m l 加えて、C a H₂ で乾燥後、蒸留精製した M M A (メチルメタクリレート) 7.5 m l (7.0 g / 70.1 ミリモル) を加えた。内温を -78℃ に調整したのち、触媒として (C₅ M e₅)₂ S m M e (T H F) 0.198 g (0.390 ミリモル) の乾燥トルエン 5 m l で希釈したものを仕込み、重合を開始した。触媒量は、モノマー / 触媒比が 160 (V M A) と 180 (M M A) となるようにし、理論分子量を約 36,000 に設定した。重合温度 -78℃ で 3 時間反応させたのち、C a H₂ で乾燥後、蒸留精製した V M A (ビニルメタクリレート) 7.5 m l (7.0 g / 62.4 ミリモル) を加えて、さらに、-78℃ で 5 時間重合し、反応系にメタノールを加えて重合反応を停止した。その後、メタノールを加えて生成した重合体を沈降させて単離し、酢酸エチルに溶解したのち、再度メタノールで再沈殿させて、精製した。

得られた重合体 (V M A - M M A ブロック共重合体) を減圧乾燥した。このブロック共重合体は V M A と M M A との共重合比率 (モル %) が 47 : 53 であった。重合体の収量は 13.4 g (収率 95.6 重量 %) であった。また、GPC により求めた数平均分子量 (M_n) は 35,900、重量平均分子量 (M_w) は 43,600 であり、分子量分布 (M_w / M_n) は 1.44 であった。また、¹H-NMR により求めた重合体中のラジカル重合性の鎖鎖ビニル基の残存率は 100% であり、主鎖の立体規則性は、M M A と併せてシノジオタクティシティ (r r) が 90% であった。さらに、この重合体の不溶成分の割合 (ゲル分率) を前記と同様に測定したところ、0 重量 % であった。

【0086】

< 光照射サンプルの作成 >

つぎに、この V M A - M M A ブロック共重合体に、光開始剤としてチバガイギー社製の「イルガキュア 907」を、共重合体に対して 1 重量 % 配合し、実施例 1 と同様にしてシリコンウエハ基板上にフィルムを作成した。このフィルムについて、紫外線照射による屈折率変化を、m - l i n e 法 (プリズムカップリング法) により、測定した。その結果は、表 9 に示されるとおりであった。

【0087】

表 9

積算光量 (J/cm^2)	TEモード	Δn (屈折率差)	TMモード	Δn (屈折率差)
0	1.49406	—	1.49422	—
4.2	1.49813	0.00407	1.49833	0.00411
8.4	1.50054	0.00648	1.50078	0.00656

10

【0088】

上記の結果から明らかなように、VMA-MMAブロック共重合体を使用した実施例8では、通算8.4 J/cm^2 の積算光量の紫外線照射により、屈折率 (TEモード) を1.49406から1.50054 (屈折率差0.00648) まで増加させることができ、光デバイスへの応用にとって十分に大きな値を得ることができた。また、このときの複屈折 (TM-TEの絶対値) は0.00024と非常に小さいものであった。さらに、このときのフィルムの全光線透過率およびヘイズ値を前記と同様に調べた結果、全光線透過率は89%、ヘイズ値は3%であった。

20

【実施例9】

【0089】

<VMAと他の単量体とのブロック共重合体の合成>

MMAに代え、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート (前出のPFMA、実施例4に記載のものと同じ) を使用し、単量体組成を、VMA 5 ml (41.6ミリモル) とパーフルオロオクチルエチルメタクリレート (PFMA) 5 ml (15.59ミリモル) に変更し、シュレンク管に加えるトルエンの量を90 ml に、触媒である (C_5Me_5) SmMe (THF) の量を0.095 g (0.187ミリモル) に、それぞれ、変更した以外は、実施例8と同様にして、VMA-PFMAブロック共重合体を得た。

30

このブロック共重合体はVMAとPFMAとの共重合比率 (モル%) が73:27であった。重合体の収量は3.20 g (収率24.7重量%) であった。また、GPCによる数平均分子量 (M_n) は36,900、重平均分子量 (M_w) は28,300であり、分子量分布 (M_w/M_n) は1.30であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ により求めた重合体中のラジカル重合性の側鎖ビニル基の残存率は100%であり、主鎖の立体規則性は、シンジオタクティシティー (r_r) が91%であった。さらに、この重合体の不溶成分の割合 (ゲル分率) を前記と同様に測定したところ、0重量%であった。

【0090】

<光照射サンプルの作成>

つぎに、このVMA-PFMAブロック共重合体を用いて、実施例8と同様にして、光照射サンプルとしてのフィルムを製作した。このフィルムについて、紫外線照射による屈折率変化を、 $m-L$ line法 (プリズムカップリング法) により、測定した。この測定結果は、表10に示されるとおりであった。

40

【0091】

表 10

50

積算光量 (J/cm^2)	TEモード	Δn (屈折率差)	TMモード	Δn (屈折率差)
0	1.46621	—	1.46615	—
4.2	1.46913	0.00292	1.46903	0.00288
8.4	1.47333	0.00712	1.47199	0.00584

10

【0092】

上記の結果から明らかなように、VMA-PFMAブロック共重合体を使用した実施例9では、通算8.4 J/cm^2 の積算光量の照射により、屈折率(TEモード)を1.46621から1.47333(屈折率差0.00712)まで増加させることができ、光デバイスへの応用にとって十分に大きな値を得ることができた。また、このときの複屈折(TM-TEの絶対値)は0.00134と非常に小さいものであった。さらに、このときのフィルムの全光線透過率およびヘイズ値を前記と同様にして調べた結果、全光線透過率は88%、ヘイズ値は3%であった。

【0093】

比較例1

20

実施例1と同様に、ポリメチルメタクリレート(PMMA)(和光薬工業社製のLot TCR2105)フィルムに対し、紫外線を照射した。その結果、105 J/cm^2 の積算光量によっても、PMMAフィルムの屈折率はほとんど変化しなかった。また、紫外線照射後のPMMAを採取して、IR、NMRにより同定したところ、密度変化を起こす架橋反応や分極率が大きくなるような反応はほとんど生じていないことが判明した。

【図面の簡単な説明】

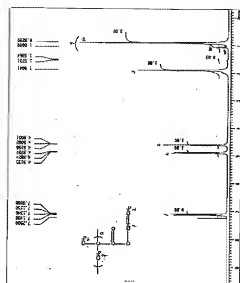
【0094】

【図1】実施例1で得た光屈折率変調重合体(ポリビニルメタクリレート:PVMA)の1H-NMRチャートを示す特性図である。

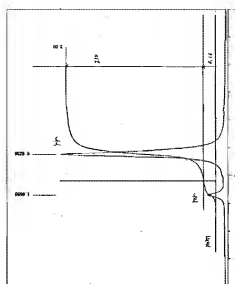
【図2】図1の1H-NMRチャートにおけるタクティシティーの算出に用いた主鎖メチル基の拡大図である。 30

【図3】実施例5(加速剤としての連鎖移動剤なし)および実施例6,7(加速剤としての連鎖移動剤あり)のポリビニルメタクリレート(PVMA)フィルムに窒素ガス雰囲気下で紫外線を照射したときの紫外線の積算光量と屈折率差との関係を示す特性図である。

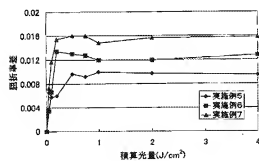
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

// C O B F 8/00

C O B F 8/00

(72)発明者 宗 和聡

大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内

F ターム (参考) ZH050 AB43Z AB47Z AB57Z AC71 AC82 AC84

4J015 DA04

4J100 AL03Q AL08P AL08Q BA31Q BB18Q CA01 CA04 CA12 CA31 DA01

DA04 DA63 FA10 HA53 HE20 HE21 HE22 HE41 JA32 JA33

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

It irradiates with radiation, such as ultraviolet rays, in this invention.

Therefore, it is related with the light-refractive-index abnormal-conditions polymers thru/or light-refractive-index polymer compositions which a refractive index increases, and these refractive-index control methods.

[Background of the Invention]

[0002]

Conventionally, an optical fiber is begun and research and development of various optical devices, such as an optical diffraction grating, optical memory, and an optical integrated circuit, are prosperous. These days as a material of these optical devices, the polymeric material which is excellent in processability, pliability, etc. attracts attention.

[0003]

The art which controls the refractive index in a device precisely and arbitrarily in production of optical devices is indispensable. As such art, by irradiating the glass which doped germanium, in the case of an inorganic material, a refractive index is changed, and the method of producing an optical diffraction grating is known, for example.

[0004]

the case of a polymeric material -- a photochemical reaction -- it irradiates with a laser beam to the material which distributed the activity low molecule in polymer, a photochromic reaction (photograph breaching) is induced, and the art which changes a refractive index in connection with it, and produces an optical diffraction grating is indicated (refer to patent documents 1). The art that the refractive index changed continuously in material and of manufacturing what is

called refractive-index-distribution die materials (GRIN material) is also indicated using the above-mentioned photograph breaching (refer to patent documents 2).

In such art, the material which doped the low molecule or introduced the low molecule into the polymer molecule is used, the optical absorption by the low molecule became large by the case, and sufficient transparency of the device might not be acquired.

[0005]

The trial which makes a refractive index high only by optical exposure is made from before about the polymethylmethacrylate (PMMA) known as typical polymer for optics, without introducing a low molecule. However, although this art is acquired [the refractive index difference large enough for the optical devices 0.051] by the exposure of 325-nm light, in order that reactivity may be given to PMMA, The methyl methacrylate which is a monomer was polymerized after oxidizing beforehand, therefore production took the long time, and the process also had a problem which becomes complicated.

[0006]

When it polymerizes without oxidizing the methyl methacrylate which is a monomer, the report even if the refractive index of PMMA irradiates with the above-mentioned light, that it does not increase at all is made (refer to nonpatent literature 1). When wavelength of the light with which it irradiates is shortened more, by 0.2537-micrometer exposure, the main chain of PMMA is cut, it is supposed that there is a tendency which lowers density (refer to nonpatent literature 2), and it is suggested, for example that it is impossible to raise a refractive index from the formula of Lorentz-Lorenz.

[0007]

[Patent documents 1] JP,7-92313,A (the 2-3rd page)

[Patent documents 2] JP,9-178901,A (the 2-6th page)

[Nonpatent literature 1] M.J. Bowden, E.A.Chandross, I.P.Kaminow, "Applied Optics" vol.13, p.113 (1974)

[Nonpatent literature 2] W.J. Tomlinson, I.P.Kaminow, E.A.Chandross, R.L.Fork, W.T.Silfvast, "Applied Physics Letters" vol.16, p.486 (1970)

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0008]

As mentioned above, in the conventional refractive-index control method, the optical devices produced by the method may not be transparent enough, and as for the process, it was complicated that there was the necessity of oxidizing a monomer beforehand etc., and there was a case where efficiency worsened.

[0009]

The complicated process of making it oxidize beforehand in the light of such a situation etc. is not required for this invention, It aims at providing the refractive-index control method of the polymer optical Plastic solid which is excellent in the transparency when a refractive index can be changed efficiently and optical devices are produced, the light-refractive-index abnormal-conditions polymer used for this, or a light-refractive-index abnormal-conditions polymer composition.

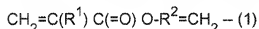
[Means for Solving the Problem]

[0010]

A method of obtaining efficiently a polymer to which a side chain vinyl group of radical polymerization nature remains in intramolecular with a specific polymerization method as a result of inquiring wholeheartedly, in order that this invention persons may solve an aforementioned problem is found out, If a film which consists of this polymer thru/or its polymer composition is irradiated with radiation, such as ultraviolet rays, and crosslinking reaction of the side chain vinyl group is carried out, A density change became large, a refractive index could be changed efficiently (increase), moreover, also after an exposure, it found out that a refractive-index control method of a new polymer optical Plastic solid of excelling in transparency was obtained, and this invention was completed.

[0011]

That is, this invention is the following formula (1).;



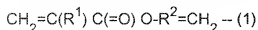
(Among a formula, a hydrogen atom or a methyl group, and R^2 are saturation of the carbon numbers 1-20, or an unsaturation charcoal-ized hydrogen group, and R^1 may contain a hetero atom and a halogen atom in intramolecular)

It is a polymer of a monomer which came out and used an acrylic vinyl monomer expressed as an essential ingredient, and a side chain vinyl group of radical polymerization nature remains in intramolecular, and refractive increment (deltan) when it irradiates with radiation is before and after an exposure, and starts a light-refractive-index abnormal-conditions polymer being 0.005 or more.

[0012]

This invention A light-refractive-index abnormal-conditions polymer of the above-mentioned composition, and a photoinitiator, a sensitizer, A light-refractive-index abnormal-conditions polymer composition which is before and after an exposure and is characterized by being 0.005 (it measures by the TE mode by the m-Line method) or more costs refractive increment (deltan) when it irradiates with radiation including at least one sort chosen from chain transfer agents.

This invention is the following formula (1).;



(Among a formula, a hydrogen atom or a methyl group, and R^2 are saturation of the carbon numbers 1-20, or an unsaturation charcoal-ized hydrogen group, and R^1 may contain a hetero atom and a halogen atom in intramolecular)

A polymer in which it is a polymer of a monomer which came out and used an acrylic vinyl monomer expressed as an essential ingredient, and a side chain vinyl group of radical polymerization nature remains in intramolecular, A light-refractive-index abnormal-conditions polymer composition which is before and after an exposure and is characterized by being 0.005 (it measures by the TE mode by the m-Line method) or more costs refractive increment (deltan) when it irradiates with radiation including at least one sort chosen from a photoinitiator, a sensitizer, and a chain transfer agent.

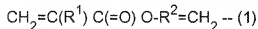
[0013]

When this invention irradiates with radiation to a light-refractive-index abnormal-conditions polymer or a light-refractive-index abnormal-conditions polymer composition of each above-mentioned composition, Refractive increment (deltan) starts a refractive-index control method which is before and after an exposure and is characterized by using 0.005 (it measures by the TE mode by the m-Line method) or more.

Especially this invention can provide a refractive-index control method of the above-mentioned composition that radiation is ultraviolet rays and irradiation light quantity of ultraviolet rays is below 10 J/cm^2 .

[0014]

This invention is the following formula (1).;



(Among a formula, a hydrogen atom or a methyl group, and R^2 are saturation of the carbon numbers 1-20, or an unsaturation charcoal-ized hydrogen group, and R^1 may contain a hetero atom and a halogen atom in intramolecular)

A manufacturing method of a light-refractive-index abnormal-conditions polymer using and carrying out anionic polymerization of the metal complex catalyst which makes a rare earth metal an active center for a monomer which came out and used an acrylic vinyl monomer expressed as an essential ingredient as a polymerization initiator is started.

[0015]

Especially as for this invention, a metal complex catalyst which makes a rare earth metal an

active center is the following formula (2).;

(Cp1) Mr-(R) p- (Cp2) (L) q - (2)

(The inside of a formula, cyclopentadienyl independently unsubstituted to mutual in Cp1 and Cp2, or ** [It is the cyclopentadienyl by which ** was carried out and Cp1 and Cp2 pass direct or a connecting group.] ***** may be carried out.) r of Mr is an integer of 2-4 by a rare earth metal atom of r value. R It is a straight chained alkyl group of ***** or the carbon numbers 1-3. With a solvent in which L has coordination ability It is. p is the number of R and q is the number of L, it is an integer of 0-2, respectively, and it is chosen so that it may be set to $r = p+2$ to the above-mentioned r.

It comes out and a manufacturing method of a light-refractive-index abnormal-conditions polymer of the above-mentioned composition which is a metal complex compound expressed can be provided.

[Effect of the Invention]

[0016]

As mentioned above, according to the light-refractive-index abnormal-conditions polymer thru/or light-refractive-index abnormal-conditions polymer composition in which the side chain vinyl group of radical polymerization nature remains in the intramolecular of this invention. The refractive index can be made to increase arbitrarily by irradiating the Plastic solid with radiation, such as ultraviolet rays, with a proper dose, without passing through the complicated process of making it oxidize beforehand like before etc.

It is more efficient by [random] being, and carrying out and carrying out block copolymerization in various kinds of monomers as a copolymer component of the above-mentioned polymer, and a refractive index change can be caused.

By this this invention, since other low molecules are not doped to a Plastic solid, when optical devices are produced, it excels in that transparency. The refractive index difference acquired by this invention is 0.005 or more, and is a value large enough for optical devices.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0017]

This invention makes it a main point to irradiate intramolecular with radiation to the polymer in which the side chain vinyl group of radical polymerization nature remains, to induce the crosslinking reaction of the above-mentioned side chain vinyl group, and to make the refractive index of a polymer optical Plastic solid increase by a density change.

[0018]

Here, as a polymer in which the side chain vinyl group of radical polymerization nature remains, polyvinyl methacrylate (henceforth PVMA) is suitably used for intramolecular. PVMA

had the transparency outstanding also in optical polymer, and a double reflex did not happen easily, further, a moldability is good and the mechanical strength has also balanced. Since the refractive index difference acquired by radiation irradiation is also the largest, in this invention, it is used especially preferably. The copolymer which made the above-mentioned PVMA the constituent is also preferred.

[0019]

As radiation, although there are alpha rays, a beta ray, a gamma ray, a neutron beam, an electron beam, ultraviolet rays, etc., especially ultraviolet rays are desirable. This is because there is an advantage, like can simplify irradiation equipment and degradation of a film does not take place easily according to the ultraviolet rays.

The wavelength of ultraviolet rays makes a polymer change structurally in the crosslinking reaction of a side chain vinyl group, and it can be set up, without being especially limited, if it is the wavelength which can enlarge the density change. Although not generally decided by a relation with irradiation intensity etc., specifically, 200-450 nm is 250-350 nm especially preferably.

As a light source of ultraviolet rays, it is suitably chosen in consideration of the wavelength with which it irradiates. As an example, a high-pressure mercury lamp, a low-pressure mercury lamp, a metal halide lamp, ultraviolet laser, etc. can be mentioned. Since it irradiates with specific wavelength in glaring, a wavelength filter can be used.

[0020]

Since the photochemical reaction of the polymer which has a radical polymerization nature group in intramolecular cannot be induced, therefore a refractive index change cannot be obtained, if the irradiation intensity of ultraviolet rays is too small, Since a Plastic solid may become opaque or it may become weak if intensity is too large unsuitably and conversely, in consideration of these, it is set up suitably.

Although it specifically changes also with wavelength with which it irradiates, it is $0.1 - 1 \text{ W/cm}^2$ suitably [considering it as a $0.001 - 3 \text{ W/cm}^2$ grade], and preferably.

[0021]

Time to irradiate with ultraviolet rays is suitably set up in consideration of the refractive index difference made profitably like. That is, since the refractive index of a Plastic solid increases continuously by the exposure of ultraviolet rays, a refractive index is arbitrarily controllable by the method of this invention by setting irradiation time as a suitable value. Although concrete irradiation time changes with the irradiation wave length and intensity of ultraviolet rays, For example, it is appropriate for the irradiation time at the time of irradiating with the ultraviolet

rays which contain 280-300 nm in the Plastic solid of PVMA by the intensity of 300 mW/cm^2 , and making a refractive index increase 0.01 times to consider it as a for [about 0.5 to 2 minutes] grade.

[0022]

As for especially the addition light volume of ultraviolet rays, it is [below 10 J/cm^2] desirable to consider it as 5 J/cm^2 . It is not practical from the field of the time which degradation of a film may take place and the exposure exceeding 10 J/cm^2 takes at it, or cost.

When irradiating with ultraviolet rays, temperature of a Plastic solid can be made high and can be performed. The reactivity of the polymer in which the side chain vinyl group of radical polymerization nature remains can increase in intramolecular by this, and a refractive index can be changed more efficiently. Although a concrete temperature can be suitably set up in the range which does not exceed the melting temperature of a Plastic solid, in the case of the Plastic solid which consists of PVMA(s), for example, about 40-70 °C is suitable for it.

In the increase in the refractive index by such UV irradiation, Although there is no necessity in particular of carrying out under inactive gas existence, in consideration of the flexibility of that use embodiment, it is good to carry out under existence of inactive gas, such as nitrogen and argon, desirably, and since scaling in a film and an air interface is controlled in this case, it is easier to obtain a big refractive index change with low illumination.

[0023]

The side chain vinyl group of the radical polymerization nature which remains in polymer intramolecular can carry out crosslinking reaction, density can go up by this, and the refractive index of a Plastic solid can be made to increase by irradiating with ultraviolet rays on such conditions. Making some Plastic solids construct a bridge etc. can use the above-mentioned crosslinking reaction effectively, if density is a reaction which becomes large.

Although the increase in the refractive index of a maximum of 0.01 or more can be acquired with the method of this invention, if 0.005 or more refractive index differences can be acquired actually, it will be a value high enough for optical devices, such as an optical fiber and an optical diffraction grating.

[0024]

In this invention, the refractive index of a light-refractive-index abnormal-conditions polymer is measured by helium-Ne laser (wavelength of 633 nm) using the m-Line method (prism coupling process). in this case, although measurement with TE (transverse - electric) mode (the film plane of material and the polarization mode of a parallel light) and TM (transverse

magnetic) mode (the film plane of material and vertical polarization mode) is possible, This invention estimates the increment with the refractive index in the TE mode.

[0025]

In especially an optical waveguide and an optical integrated circuit, since the propagation loss of light will become large and a phase will arise in light information if the difference of the TE mode and a TM mode refractive index is large, it is not desirable. Therefore, material with few polarization dependency losses (Polarization Dependent Loss:PDL) of material is called for small [the difference of the refractive index of the TE mode and the TM mode] that is,.

Therefore, as for the difference of the refractive index of the TE mode and the TM mode, it is [0.00100 or less] preferably desirable that it is 0.00080 or less.

Since it consists of an acrylic material as seen in the aforementioned formula (1) and the double reflex is small as compared with the material currently used widely as an optical waveguide material, the light-refractive-index abnormal-conditions material of this invention has small advantageous PDL.

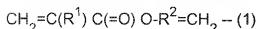
[0026]

If the above-mentioned refractive-index control method of this invention is used, various optical devices are producible. For example, a tabular Plastic solid can be irradiated with ultraviolet rays via a mask, a portion with a high refractive index can be formed, and it can be considered as an optical waveguide and an optical integrated circuit.

A fiber-like Plastic solid is irradiated with the ultraviolet rays made into the interference fringe, a refractive index is periodically changed in the length direction of a fiber, and an optical diffraction grating can be produced. Ultraviolet rays can be condensed with a lens etc., it can be set up become the conditions which can induce the reaction for which only the neighborhood of a focus enlarges polarizability, and the refractive index of the specific position in the depth direction of a Plastic solid can also be made to increase. This method is applicable to production of three-dimensional optical memory, or formation of the core part of an optical fiber.

[0027]

The polymer in which the side chain vinyl group of radical polymerization nature remains in the intramolecular which described above the light-refractive-index abnormal-conditions polymer of this invention, i.e., the following formula, (1);



(Among the formula, a hydrogen atom or a methyl group, and R^2 are the saturation of the carbon numbers 1-20, or an unsaturation charcoal -ized hydrogen group, and R^1 may contain

the hetero atom and the halogen atom in intramolecular)

It is a polymer of the monomer which came out and used the acrylic vinyl monomer expressed as the essential ingredient, and the side chain vinyl group of radical polymerization nature remains in intramolecular.

The gay polymer of the acrylic vinyl monomer expressed with the formula (1) of (a) above to this, (b) One sort of two or more sorts of copolymers of the acrylic vinyl monomer expressed with a formula (1) or the acrylic vinyl monomer expressed with the (c) type (1) or two sorts or more, one sort of monomers other than this, or two sorts or more of copolymers are contained. Both the above-mentioned copolymers may be block polymers, or may be random polymers. [0028]

As an acrylic vinyl monomer expressed with the above-mentioned formula (1), For example, although vinyl methacrylate, vinyl ethyl methacrylate, vinyl octyl methacrylate, vinyl hexyl methacrylate, vinyl butyl methacrylate, vinyl acrylate, vinyl ethyl acrylate, etc. are mentioned, it is not limited to these. It is more desirable than the field of flexibility or availability to use vinyl methacrylate for profit.

[0029]

As the above-mentioned acrylic vinyl monomer and a copolymerizable monomer, to the catalyst for anionic polymerization, If inertness or a catalyst is not deactivated, it can be used. Acrylate (meta), such as methyl methacrylate and ethyl methacrylate, is more preferred than a copolymeric field. The thing containing hetero atoms, such as a thing containing halogen atoms, such as trifluoroethylmethacrylate, and diethylamino ethyl methacrylate, can also be used. What has a functional group which deactivates a catalyst can be used with capping a functional group, For example, if hydroxyethyl methacrylate caps a hydroxyl group with a trimethylsilyl group etc. beforehand, they can be used, and they can use the acrylic acid which have a carboxyl group similarly (meta).

[0030]

The rate of the acrylic vinyl monomer expressed with a formula (1) and the above-mentioned monomers other than this is not limited in particular, if a desired refractive index change is not spoiled before and after radiation irradiation. Generally, if it is made for the latter monomer to be 10-70-mol% of whole monomer, and 10-50-mol %, the merit of copolymerization-izing can be demonstrated, without reducing the reactivity of the side chain vinyl group of the former monomer.

That is, since the kind of polymeric material which constitutes a Plastic solid is optimized and the primary reactivity of a side chain vinyl group improves by copolymerization-ization from points, such as the film properties of a Plastic solid, transparency, and a manufacturing cost,

the combination whose refractive index change is more possible in it being possible in low radiation illumination exists.

[0031]

In this invention, in order to obtain the above-mentioned light-refractive-index abnormal-conditions polymer, an anionic system polymerization initiator is used suitably. In a radical polymerization initiator, since a side chain vinyl group will also be consumed during a polymerization, the vinyl group used for a refractive index change will not be able to be obtained, and it will be network polymer (gel) insoluble to a solvent. Since the yield and the molecular weight of a polymer which are obtained by carrying out crosslinking reaction become low while a part of side chain vinyl group polymerizes, BuLi, a GURINIYA reagent, etc. as an organic metallic compound which are general-purpose anionic initiators are not preferred.

[0032]

For this reason, in this invention, the metal complex catalyst which makes a rare earth metal an active center is used as an anionic initiator for obtaining the above-mentioned polymer.

Here, a rare earth metal refers to 13 group metals, such as Sc, Y, a lanthanoids, or actinoid, and the part which configures or combines an active center with a monomer, and starts a direct polymerization reaction is said. Such a metal complex catalyst is called what is called a metallocene catalyst, and the complex of cyclopentadienyl and a metal ion, the complex of indenyl and a metal ion, the complex of fluorenyl and a metal ion, etc. are mentioned to this. Also in these, especially the complex of cyclopentadienyl and a metal ion is preferred.

[0033]

As such a metal complex catalyst,

(Cp1) Mr-(R) p- (Cp2) (L) q -- (2)

(The inside of a formula, cyclopentadienyl independently unsubstituted to mutual in Cp1 and Cp2, or ** [It is the cyclopentadienyl by which ** was carried out and Cp1 and Cp2 pass direct or a connecting group.] ***** may be carried out.) r of Mr is an integer of 2-4 by the rare earth metal atom of r value. R It is a straight chained alkyl group of ***** or the carbon numbers 1-3. With the solvent in which L has coordination ability It is. p is the number of R and q is the number of L, it is an integer of 0-2, respectively, and it is chosen so that it may be set to $r = p+2$ to the above-mentioned r.

It comes out and the metal complex compound expressed is used preferably.

[0034]

When it formula [above-mentioned] (2) is the cyclopentadienyl by which it set and Cp1 or Cp2 was replaced, as a substituent, a methyl group or a trimethylsilyl group is preferred. As the number of substituents, 3-5 are preferred.

In Cp1 or Cp2, C_5H_5 , $C_5(CH_3)_5$, $C_5H_2(CH_3)_3$, $C_5(CH_2CH_3)_5$, and $C_5H_2(CH_2CH_3)_3$, $C_5H_2[CH(CH_3)_2]_3$, $C_5H_2[Si(CH_3)_3]_3$, $C_5H_2[CH(CH_3)_2]_3$ etc.

[0035]

As for Cp1 and Cp2, it is desirable to have joined together via direct or a connecting group, and to have joined together especially via a connecting group.

As a connecting group, it is $-(CH_2)_n$, $[Si(CH_3)_2]_m$ [n and m are the integers of 0-3, respectively, and (m+n) is 1-3] is preferred, and it is preferred that it is especially a dimethylsilyl group (m is 1 at 0 in n) and dimethylene (m is 0 at 2 in n). A connecting group may be a basis containing hetero atoms, such as an oxygen atom of ether nature.

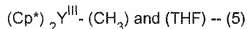
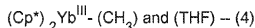
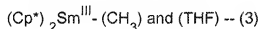
[0036]

Set, M formula [above-mentioned] (2) is a rare earth metal atom of r value used as an active center, and yttrium (Y), an ytterbium (Yb), samarium (Sm), and lutetium (Lu) are preferred. The valence (r) is 2, 3, or 4, and especially 2 or 3 is preferred.

R is a straight chained alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-3, and its methyl group is preferred. It is a solvent which has coordination ability, and the solvent of L containing a hetero atom is preferred, and its ether system solvent is preferred. An ether system solvent has cyclic ether system solvents, such as a tetrahydrofuran and tetrahydropyran, diethylether, preferred t-butylmethyl ether, etc.

[0037]

Even inside of the metal complex compound expressed with the above-mentioned formula (2),



(Cp* is 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl among a formula and T HF is a tetrahydrofuran.)

** -- especially the metal complex compound expressed with inner ether is preferred.

[0038]

In this invention, as for the metal complex catalyst which makes an active center the above-mentioned rare earth metal used as a polymerization initiator, it is preferred to consider it as% of the amount of 0.01-10 mol used to a polymerization nature monomer, and it is preferred to consider it as% of the amount of 0.1-5 mol used especially. If, and it is hard to advance anionic polymerization and becomes excessive, it will be easy to interfere with the characteristic of polymers, such as a molecular weight and molecular weight distribution. [the amount of this

metal complex catalyst used]

[0039]

As for anionic polymerization, it is desirable to carry out under anhydrous and the conditions of anoxia. It is preferred to carry out under the inert gas atmosphere of nitrogen, argon, etc. It is desirable to carry out a polymerization reaction under existence of a solvent, the nonpolar solvent of a solvent is preferred and its aromatic system nonpolar solvents, such as benzene, toluene, and xylene, are especially preferred.

The quantity of the polymerization nature monomer at the time of a polymerization is good to consider it as 5 to 30 % of the weight among a solvent. Less than 5 % of the weight will cover the expenses of the viscosity of a system during a polymerization, if there is a possibility that a molecular weight cannot be enlarged enough and it exceeds 30 % of the weight, and there is a possibility that polymerization conversion may fall.

[0040]

Polymerization temperature is good to consider it as -95 °C--25 °C preferably [it is preferred to consider it as 100 °C or less, and / considering it as -95 °C - about +30 °C especially], and most preferably. The tendency for the tacticity of a formed polymer to improve and for the syndiotacticity mentioned later to improve is seen, so that a polymerization reaction is performed at low temperature.

[0041]

Thus, the side chain vinyl group of radical polymerization nature with a polymer unreacted to polymer intramolecular obtained remains, it is preferred that it is not less than 90%, and, as for the survival rate, it is desirable that it is not less than 95 more%.

Here, the survival rate of unreacted side chain vinyl of radical polymerization nature can be searched for, for example by ¹H-NMR. For example, in the case of polyvinyl methacrylate (PVMA), it is computable from the surface ratio of the peak (near 4.9 ppm) which belongs to the proton of vinyl group origin, and the peak (1.3-0.6 ppm) which belongs to the proton of the methyl group origin of an alpha position.

[0042]

As for the light-refractive-index abnormal-conditions polymer of this invention obtained by the above-mentioned anionic polymerization method, it is desirable for tacticity to be not less than 70% in syndiotacticity (rr) by selection of a monomer. According to a thing with that right, the glass transition point (T_g) of a polymer becomes high far, and becomes the thing excellent in heat resistance.

Namely, as for the light-refractive-index abnormal-conditions polymer produced by

polymerizing under existence of the metal metallocene complex catalyst which makes a rare earth metal an active center, i.e., the polymer which has a side chain vinyl group of radical polymerization nature in intramolecular, syndiotacticity (*rr*) can be not less than 70%.

[0043]

Generally, it is explained as syndiotacticity as follows.

If two sorts of different atoms or atom groups (substituent) have combined with the carbon atom of the repeating unit which forms the main chain of a chain polymer molecule, stereoisomerism will arise centering on this carbon atom. At this time, the next unit what takes an opposite configuration always along with a main chain in arbitrary repeating units Syndiotactic, What has a configuration of the next unit arbitrary along with an eye SOTAKU tick and a main chain in that in which the next unit takes the always same configuration along with a main chain is called ATAKU tick, respectively. The rate of AISO tacticity and an ATAKU tick portion is called [the rate of the syndiotactic portion of all the configurations in a polymer chain] ATAKU tee city for the rate of syndiotacticity and an eye SOTAKU tick portion, respectively.

[0044]

Syndiotacticity is an index showing the tacticity of polymer.

The value of the syndiotacticity in this invention is a value which expressed the rate of the polymerization unit of a syndiotactic triad with mol % among the whole quantity of the polymerization unit of the monomer origin which constitutes a polymer. In this specification, a triad means the chain which consists of three of the repeating units of a polymer. One side of the configuration of alpha-carbon (asymmetrical carbon) of the carbonyl group of three repeating units d, the chain which stands in a row by ddd or lll when another side is expressed as l -- eye SOTAKU -- the chain which stands in a row a tick triad and the chain which stands in a row by dld or ldl by a syndiotactic triad, ddl, lld, dll, and ldd is called heterotactic triad.

[0045]

Syndiotacticity is searched for by a nuclear-magnetic-resonance-spectrum (NMR) method. Namely, the polymer of this invention is dissolved or swollen with the deuteration solvent which dissolves this, It is computable by measuring with ¹H-NMR method or ¹³C-NMR method, measuring the integral value of the signal reflecting syndiotacticity, AISO tacticity, and an ATAKU tee city, and calculating these ratios.

[0046]

When the polymer of this invention is poorly soluble, it may add and use for a deuteration solvent a deuteration solvent or the solvent which is not deuterated if needed. When using the solvent which is not deuterated, it is preferred to choose the solvent containing the atom which

does not have on measurement of NMR, for example, heavy chloroform as for which ***** is not in ^1H -NMR spectrum data about influence, and heavy benzene are mentioned.

Selection of the measurement core in NMR can be suitably changed according to the spectrum pattern of a polymer. Being based on a ^1H -NMR spectrum is preferred fundamentally, and when the required peak in ^1H -NMR data laps with other unnecessary peaks, or when it cannot measure in ^1H -NMR, being based on a ^{13}C -NMR spectrum is preferred.

[0047]

When the substituent X combined with alpha-carbon of the carbonyl group of a vinyl (meta) acrylate monomer is specifically a hydrogen atom or a methyl group, The signal of ^1H -NMR originating in this X, the hydrogen atom in a syndiotactic triad, and eye SOTAKU -- the hydrogen atom in a tick triad. ATAKU -- by using having a chemical shift which is different with the hydrogen atom in a tick triad, and asking for the surface ratio of these signals, a syndiotactic triad (rr) and ATAKU -- a tick (it is also said that it is heterotactic) -- a triad (mr) and eye SOTAKU -- a tick triad (mm) is called for comparatively (rr/mr/mm).

A new edition polymers analysis handbook, the edited by Japan Society for Analytical Chemistry (1995), Mackromol.Chem., Rapid.Comm., and 14,719 (1993) were used as reference of attribution of an NMR spectrum.

[0048]

Syndiotacticity in case the substituent combined with alpha-carbon of the carbonyl group of a vinyl (meta) acrylate monomer is a fluorine atom or a trifluoromethyl group is searched for by the surface ratio of ^{13}C -NMR peak.

Namely, the carbon atom in a triad [syndiotactic / signal / of alpha-carbon of a carbonyl group / ^{13}C -NMR], eye SOTAKU -- the carbon atom in a tick triad, and ATAKU -- (rr/mr/mm) is called for by asking for the surface ratio of these peaks using differing with the carbon atom in a tick triad.

[0049]

From each tacticity asked for the syndiotacticity in this invention in this way, $[(rr)/(rr+mr+mm)] \times 100$ (%), it is a value computed. the polymer obtained by the manufacturing method of this invention takes the high value of not less than 70% in this syndiotacticity (rr) -- ATAKU -- compared with tick polymer, it becomes what is a point of heat resistance or intensity and was excellent. These physical properties improve, so that syndiotacticity is high.

[0050]

The polymer of this invention has dominance physical properties in respect of heat resistance or intensity compared with the conventional polymer. A number average molecular weight is

2,000 or more, as for the polymer of this invention, it is preferred from it being so desirable in respect of intensity and physical properties that a molecular weight being high that it is 20,000 especially or more, and it is good that it is usually 500,000 or less.

[0051]

The light-refractive-index abnormal-conditions polymer of this invention constituted in this way needs to show 0.01 or more refractive increment (Δn) preferably by irradiating with radiation 0.005 or more. If 0.005 or more refractive index differences can be acquired, it is applicable to optical devices, such as an optical fiber and an optical diffraction grating. In the case of ultraviolet rays, as a dose of the radiation in this case, it is [below 10 J/cm^2] good that it is below 5 J/cm^2 preferably, for example. When it must irradiate with ultraviolet rays exceeding 10 J/cm^2 , a film turns yellow, transparency may be spoiled or shape may change (shrink).

[0052]

In this invention, what is called a photoinitiator that generates radical species in the above-mentioned light-refractive-index abnormal-conditions polymer by operation of light, and makes it start a polymerization if needed can be blended. The photosensitizer as an optical start auxiliary agent can be blended. A chain transfer agent may be blended. By blending such a photoinitiator, a photosensitizer, or a chain transfer agent, the crosslinking reaction nature of a side chain vinyl group can improve, and a refractive index change (increase) can be caused better.

[0053]

An above-mentioned photoinitiator, sensitizer, or chain transfer agent can be arbitrarily used according to the purpose. For example, it has absorption in an ultraviolet region, the benzophenone series of a hydrogen drawing die, an acetophenone series, a thioxan ton system, etc. are mentioned as a photoinitiator which generates a radical, and a benzoin system, an alkyl phenon system, etc. are mentioned as an intramolecular cleavage type. [reference: Photo-curing technical practical use guide (Technonet) 2002] .

As a photosensitizer (optical start auxiliary agent), although amine compounds, such as triethanolamine and tri-isopropanolamine, amino compounds, such as 4-dimethylamino ethyl benzoate, etc. are mentioned, it is not limited to this. [reference: Ultraviolet curing system (United Engineering Center) Heisei 2] .

[0054]

It uses together with a photoinitiator on U.S. Pat. No. 3,652,275 specifications, and they have the description that a chain transfer agent is effective as a photo-curing system.

As such a chain transfer agent, trimethylolpropanetris-3-mercaptopropionate, N-phenylglycine, an 1,1-dimethyl- 3,5-diketo cyclohexene, 2-mercaptopbenzothiazole, 2-mercapto benzoxazole, 2-mercaptopbenzimidazole, pentaerythritol tetrakis (mercapto acetate), 4-acetamide thiophenol, mercaptosuccinic acid, dodecanethiol, beta-mercptoethanol, 2-mercaptoethanesulphonic acid, a 1-phenyl 4H-tetrazole 5-thiol, A 6-mercaptopurine mono- hydrate, bis- (what is chosen from the group which consists of 5-mercapto-1,3,4-thiodiazole 2-yl, 2-mercapto-5-nitrobenzimidazole, 2-mercapto-4-sulfo- 6-chloro benzoxazole, etc. is mentioned.) Especially a desirable compound from a viewpoint of compatibility with polymer, reaction promotion nature, or flexibility, They are 2-mercapto benzoxazole (2-MBO), 2-mercaptopbenzimidazole (2-MBI), 2-mercaptopbenzothiazole (2-MBT), trimethylolpropanetris-3-mercaptopropionate, etc.

[0055]

Although this invention has indicated the increase in the refractive index which mainly used the light of the ultraviolet region as radiation, If it carries out from the principle of the increase in the refractive index, it will be easily imagined by the light (for example, visible region) of fields other than ultraviolet rays also having absorption in the wavelength, and using the combination which can excite an initiator that the increase in a refractive index is expected.

In this invention, alpha rays, a beta ray, a gamma ray, a neutron beam, an electron beam, etc. can be used as radiation other than ultraviolet rays as stated above.

[0056]

In this invention, like the above-mentioned light-refractive-index abnormal-conditions polymer, even if it is not the polymer of as [whose refractive increment (Δn) is 0.005 or more with a polymer simple substance], The purpose of this invention can also be attained by considering it as the light-refractive-index abnormal-conditions polymer composition which blended at least one sort chosen from the aforementioned photoinitiator, a photosensitizer, and a chain transfer agent.

In order to obtain 0.005 or more (0.01 or more [Preferably]) refractive increment (Δn) after radiation irradiation, in the case of ultraviolet rays, it is [below 10 J/cm^2] preferably good [the dose of radiation] also in such a constituent, that it is below 5 J/cm^2 , for example.

[0057]

Below, as an example of this invention, as a polymer PVMA (example 1), i.e., the gay polymer of vinyl methacrylate. Use the random copolymer (examples 2-4) of vinyl methacrylate and other monomers, and the block copolymer (examples 8 and 9) of vinyl methacrylate and other monomers, and these light-refractive-index abnormal-conditions polymers thru/or polymer compositions is received, The example to which a refractive index is made to increase by UV irradiation is indicated.

PVMA is used as a polymer and the example (examples 5-7) which performed UV irradiation under a nitrogen gas atmosphere is also indicated. Furthermore, an example (comparative example 1) when UV irradiation is performed to polymethylmethacrylate is also collectively indicated for comparison.

[Work example 1]

[0058]

<Composition of a catalyst>

The coordinated-anionic-polymerization catalyst was compounded as follows.

It is pentamethylcyclopentadienyl potassium salt, adding and agitating 330 ml of tetrahydrofurans with SmI_2 3.9616g in the 1-l. flask which carried out argon substitution.

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{K}]$ With THF and hexane after adding 45.858 g, making it react at a room temperature, having carried out decompression removal of the THF, having added toluene to the solid, collecting supernatant fluids and carrying out reduced pressure drying after that Recrystallization of $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$ was performed. this $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{THF})_2]$ 2.5 g was dissolved in 60 ml of toluene, and it reacted by adding and agitating 2.2 ml of triethylaluminum. After removing a sediment, recrystallization was performed and $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{SmMe}(\text{THF})]$ was obtained.

[0059]

<Composition of PVMA>

80 ml of toluene fully dried and deaerated was added to the SHURENKU pipe except moisture and air, and 20 ml (18.7g / 166.4 millimol) of vinyl methacrylate which carried out distillation refining was fully added after desiccation by CaH_2 . After adjusting an internal temperature to -78 **, what diluted with 5 ml of dry toluene $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{SmMe}(\text{THF})]$ 0.189g (0.373 millimol) which is the catalyst compounded by the aforementioned method $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ was taught, and the polymerization was started. It is made for a monomer / catalyst ratio to be set to 446, and the catalyst amount set the theoretical molecular weight as about 50,000. After making it react at polymerization temperature -78 ** for 3 hours, methanol was added to the system of reaction and the polymerization reaction was suspended. After having made the polymer (polyvinyl methacrylate) which added and generated methanol sediment, isolating and dissolving in ethyl acetate, it was made to reprecipitate with methanol again and refined.

Reduced pressure drying performed desiccation of a polymer. The yield of the generated polymer was 18.7g (yield > 99 % of the weight). The number average molecular weight (Mn)

calculated by GPC (gel permeation chromatography) was 77,000, weight average molecular weight (Mw) was 115,000, and molecular weight distribution (Mw/Mn) was 1.49. The survival rate of the side chain vinyl group of the radical polymerization nature in the polymer for which it asked by 1 H-NMR [The survival-rate (%) = vinyl group (4.9 ppm) / methyl group (1.3-0.6 ppm) $\times 100$] of the vinyl group were 100%, and the syndiotacticity (rr) of the tacticity of the main chain was 92%.

1 H-NMR chart of the above-mentioned polymer (polyvinyl methacrylate) was shown in drawing 1. The enlarged drawing of the main chain methyl group used for calculation of the tacticity in this 1 H-NMR chart was shown in drawing 2. The methyl group of the main chain of the polyvinyl methacrylate detected by calculation of the above-mentioned tacticity at 1.2-0.9 ppm The integral curve of [near 1.19 ppm (mm), 1.07 ppm (mr), 0.92 ppm (rr)] was used.

About 0.1 g of polyvinyl methacrylate (PVMA) obtained by carrying out in this way next was immersed in 50 ml of ethyl acetate, and was ****(ed) for two days. When extracted the ethyl acetate insoluble element, it was made to fully dry, the weight was broken by the total amount of polymers before the ethyl acetate dissolution and the insoluble element asked comparatively (gel fraction), it was 0 % of the weight.

[0060]

<Production of an optical exposure sample>

It puts into 0.4 ml of ethyl acetate, and the above-mentioned PVMA0.1g was agitated and was dissolved thoroughly. Next, into the clean room, the spin coat of this the PVMA / ethyl acetate solution was carried out to the silicon wafer in the spin coater (trade name made from MIKASA "spin coater 1 H-DX"). The conditions of the spin coat were made into 2,000 rpm and 2 seconds, and the solvent was dried for about 4 minutes after that on the hot plate set as 80 **. Vacuum drying of what carried out the spin coat was carried out at 50 ** for 5 hours, and the PVMA film about 7 micrometers thick was obtained on the silicon wafer board. Especially the above-mentioned silicon wafer board was used without carrying out washing processing.

Next, it irradiated with ultraviolet rays to the PVMA film on this silicon wafer board. If in charge of an exposure, it is UV irradiation device valve flow coefficient-110 Q-G. [device form name; the metal halide lamp was used for the light source using fusion UV systems Japan]. Although the metal halide lamp has emitted the light whose wavelength is 250-450 nm, When the ultraviolet and visible absorption spectrum of PVMA was measured beforehand, in order for 280-300 nm to show absorption of a side chain vinyl group, it judged that there was no influence of an exposure of other wavelength, and the wavelength filter in particular was not used.

Irradiation intensity is UV radiometer for high energies, and UV power-package exposure measuring instrument. [trade name; it measured by fusion UV systems Japan]. UV irradiation was performed without using a filter on condition of for D valve, 55% of output, irradiation range [of 25 mm], and line velocity/of 2 m. The addition light volume in this condition was 4.242 J/cm^2 . The illumination and light volume in each wavelength are shown in Table 1.

[0061]

Table 1

----------**-----**
** UV wavelength band region ** illumination (W/cm^2) ** light volume (J/cm^2) **
----------**-----**
** UVA ** (320-390 nm) 1.373 ** 1.971 **
** * * * * *
** UVB ** (280-320 nm) 0.725 ** 0.962 **
** * * * * *
** UVC ** (250-260 nm) 0.071 ** 0.100 **
** * * * * *
** UVV ** (395-445 nm) 0.861 ** 1.209 **
----------**-----**

Amount of ** addition ** - ** 4.242 **

----------**-----**

[0062]

The m-Line method (prism coupling process) is used for the refractive index of the PVMA film in each irradiation time of ultraviolet rays, it measured in helium-Ne laser (wavelength of 633 nm), TE (transverse - electric) mode (the film plane of material, and the polarization mode of a parallel light), and TM (transverse magnetic) mode (polarization mode of the film plane of material, and a vertical light). The result was as being shown in Table 2.

[0063]

Table 2

----------**-----**
** addition light volume **TE-mode** deltan **TM mode** deltan **
**(J/cm^2) ** ** (refractive index difference) ** ** (refractive index difference) **
----------**-----**
** 0 ** 1.49510 ** - ** 1.49486 ** - **
** * * * * *
** 4.2 ** 1.50399 ** 0.00899 ** 1.50505 ** 0.01019 **

*** **

** 8.4 ** 1.50599 ** 0.01089 ** 1.50609 ** 0.01123 **

----------**-----**

[0064]

By the exposure of the addition light volume of total 8.4 J/cm^2 , the refractive index could be increased from 1.49510 to 1.50599 (refractive index difference 0.01089) by the TE mode, and the value big enough was able to be obtained for the application to optical devices so that clearly from the above-mentioned result. The double reflex at this time (absolute value of TM-TE) was dramatically as small as 0.0001.

They are reflection and penetrometer HR-100 type about the transparency and the haze value of the film at the time of the exposure of the addition light volume of the above-mentioned total 8.4 J/cm^2 next. [device form name; it evaluated using Murakami Color Research Laboratory]. As a result, the total light transmittance after UV irradiation was 92%, and the haze value was 3%.

[Work example 2]

[0065]

<Composition of the random copolymer of VMA and other monomers>

The random copolymer of vinyl methacrylate (VMA) and methyl methacrylate (MMA) was compounded using the catalyst compounded in Example 1.

50 ml of toluene fully dried and deaerated was added to the SHURENKU pipe except moisture and air, and VMA7.5ml (7.0g / 62.4 millimol) and MMA7.5ml (7.0g / 70.1 millimol) which carried out distillation refining were fully added after desiccation by CaH_2 . After adjusting an internal temperature to -78 **, what diluted $2\text{SmMe}(\text{THF})0.198\text{g}$ (0.390 millimol) with 5 ml of dry toluene as a catalyst (C_5Me_5) was taught, and the polymerization was started. It is made for a monomer / catalyst ratio to be set to 160 (VMA) and 180 (MMA), and the catalyst amount set the theoretical molecular weight as about 36,000. After making it react at polymerization temperature-78 ** for 3 hours, methanol was added to the system of reaction and the polymerization reaction was suspended. After having made the polymer which furthermore added and generated methanol sediment, isolating and dissolving in ethyl acetate, it was made to reprecipitate with methanol again and refined. Reduced pressure drying of the obtained polymer (VMA-MMA random copolymer) was carried out.

The rate of a copolymerization ratio of VMA and MMA of this polymer (mol %) was 47:53. The yield of the polymer was 8.0g (57.1 % of the weight of yield). The number average molecular

weight (Mn) by GPC was 35,900, weight average molecular weight (Mw) was 43,600, and molecular weight distribution (Mw/Mn) was 1.44. The survival rate of the side chain vinyl group of the radical polymerization nature in the polymer for which it asked by $^1\text{H-NMR}$ [The survival-rate (%) = vinyl group (4.9 ppm) / methyl group (1.3-0.6 ppm) $\times 100$] of the vinyl group were 100%, the tacticity of the main chain was combined with MMA and syndiotacticity (rr) was 90%.

About 0.1 g of polymers (VMA-MMA random copolymer) produced by doing in this way next were immersed in 50 ml of ethyl acetate, and were made to **** for two days. As a result of extracting an ethyl acetate insoluble element, making it fully dry, breaking the weight by the total amount of polymers before the ethyl acetate dissolution and an insoluble element's asking comparatively (gel fraction), it was 0 % of the weight.

[0066]

<Production of an optical exposure sample>

To the above-mentioned VMA-MMA random copolymer, it is the 2-methyl- 1 as a photoinitiator. - [4-(methylthio) phenyl] Blend the-2-morpholinopropane 1 (Ciba-Geigy "IRGACURE 907") 1% of the weight to the above-mentioned random copolymer, and it is made to be the same as that of Example 1, The film was produced on the silicon wafer board and the refractive index change by UV irradiation was measured by the m-Line method (prism coupling process). This result was as being shown in Table 3.

[0067]

Table 3

** addition light volume **TE-mode** deltan **TM mode** deltan **

**(J/cm²) ** (refractive index difference) ** (refractive index difference) **

** 0 ** 1.49427 ** - ** 1.49440 ** - **

** 4.2 ** 1.50502 ** 0.01075 ** 1.50525 ** 0.01085 **

** 8.4 ** 1.50403 ** 0.00976 ** 1.50415 ** 0.00975 **

[0068]

Example 2 which uses a VMA-MMA random copolymer so that clearly from the above-mentioned result, By the exposure of the addition light volume of a total of 4.2J/cm]², the refractive index could be made to increase from 1.49427 to 1.50502 (refractive index difference 0.01075) by the TE mode, and the value big enough was able to be obtained for

application of optical DEBAISUHE. The dose of ultraviolet rays when the refractive index change of the above 0.01 is obtained became it is lower than the amount of UV irradiation required in Example 1 to obtain the almost same refractive index change, and possible [obtaining a refractive index change efficiently with low illumination more]. The double reflex at this time (absolute value of TM-TE) was very as small as 0.00023. As a result of investigating the total light transmittance and the haze value of a film at this time like the above, total light transmittance was 92% and the haze value was 3%.

[Work example 3]

[0069]

<Composition of the random copolymer of VMA and other monomers>

Monomer composition is changed into 2.8 ml (16.64 millimol) of VMA10ml (83.2 millimol) and N', and N'-dimethylaminoethyl methacrylate (DMMA), The VMA-DMMA random copolymer was obtained like Example 2 except having changed into 0.095 g (0.187 millimol) the quantity of $\text{C}_5\text{Me}_5\text{SmMe}$ (THF) which is a catalyst (C_5Me_5), and having changed the quantity of toluene into 51 ml, respectively.

The rate of a copolymerization ratio of VMA and DMMA of this polymer (mol %) was 83:17. The yield of the polymer was 5.45g (45.6 % of the weight of yield). The number average molecular weight (Mn) by GPC was 65,000, weight average molecular weight (Mw) was 91,600, and molecular weight distribution (Mw/Mn) was 1.41. The survival rate of the side chain vinyl group of the radical polymerization nature in the polymer for which it asked by $^1\text{H-NMR}$ was 100%, and the syndiotacticity (rr) of the tacticity of the main chain was 92%. When the insoluble element of this polymer measured comparatively (gel fraction) like the above, it was 0 % of the weight.

[0070]

<Production of an optical exposure sample>

Next, this VMA-DMMA random copolymer was used and the film as an optical exposure sample was produced like Example 2. About this film, the refractive index change by UV irradiation was measured by the m-Line method (prism coupling process). This measurement result was as being shown in Table 4.

[0071]

Table 4

__________**_____**_____**

** addition light volume **TE-mode** deltan **TM mode** deltan **

**(J/cm²) ** ** (refractive index difference) ** ** (refractive index difference) **

__________**_____**_____**

** 0 ** 1.49536 ** - ** 1.49542 ** - **

*** **

** 4.2 ** 1.50440 ** 0.00904 ** 1.50466 ** 0.00924 **

*** **

** 8.4 ** 1.50573 ** 0.01037 ** 1.50583 ** 0.01041 **

----------**-----**-----**

[0072]

In Example 3 using a VMA-DMMA random copolymer, so that clearly from the above-mentioned result. By the UV irradiation of the addition light volume of total 8.4 J/cm^2 , the refractive index (TE mode) could be made to increase from 1.49536 to 1.50573 (refractive index difference 0.01037), and the value big enough was able to be obtained for the application to optical devices. The double reflex at this time (absolute value of TM-TE) was very as small as 0.00010. As a result of investigating the total light transmittance and the haze value of a film at this time like the above, total light transmittance was 90% and the haze value was 2%.

[Work example 4]

[0073]

<Composition of the random copolymer of VMA and other monomers>

Monomer composition VMA5ml (41.6 millimol) and perfluorooctylethyl methacrylate (trade name made from the Kyoisha chemicals "light ester FM-108"). (It is hereafter called PFMA) It changes into 5 ml (15.59 millimol), The VMA-PFMA random copolymer was obtained like Example 2 except having changed into 0.095 g (0.187 millimol) the quantity of SmMe_2 (THF) which is a catalyst (C_5Me_5), and having changed the quantity of toluene into 40 ml, respectively.

The rate of a copolymerization ratio of VMA and PFMA of this polymer (mol %) was 73:27. The yield of the polymer was 2.81g (21.7 % of the weight of yield). The number average molecular weight (Mn) by GPC was 41,900, weight average molecular weight (Mw) was 56,200, and molecular weight distribution (Mw/Mn) was 1.34. The survival rate of the side chain vinyl group of the radical polymerization nature in the polymer for which it asked by $^1\text{H-NMR}$ was 100%, and the syndiotacticity (rr) of the tacticity of the main chain was 90%. When the insoluble element of this polymer measured comparatively (gel fraction) like the above, it was 0 % of the weight.

[0074]

<Production of an optical exposure sample>

Next, this VMA-PFMA random copolymer was used and the film as an optical exposure sample was produced like Example 2. About this film, the refractive index change by UV

irradiation was measured by the m-Line method (prism coupling process). This measurement result was as being shown in Table 5.

[0075]

Table 5

```

**-----**-----**
** addition light volume **TE-mode** deltan **TM mode** deltan **
**(J/cm2) ** (refractive index difference) ** (refractive index difference) **
**-----**-----**
** 0 ** 1.47425 ** - ** 1.47492 ** - **
** * * * * *
** 4.2 ** 1.48630 ** 0.01205 ** 1.48656 ** 0.01164 **
** * * * * *
** 8.4 ** 1.48304 ** 0.00879 ** 1.48334 ** 0.00842 **
**-----**-----**

```

[0076]

In Example 4 using a VMA-PFMA random copolymer, so that clearly from the above-mentioned result. By the UV irradiation of the addition light volume of total 8.4 J/cm², the refractive index (TE mode) could be made to increase from 1.47425 to 1.48304 (refractive index difference 0.00879), and the value big enough was able to be obtained for the application to optical devices. The double reflex at this time (absolute value of TM-TE) was very as small as 0.00030. As a result of investigating the total light transmittance and the haze value of a film at this time like the above, total light transmittance was 90% and the haze value was 3%.

[Work example 5]

[0077]

To PVMA obtained in Example 1, it is the 2-methyl- 1 as a photoinitiator. - [4-(methylthio) phenyl] To PVMA, what dissolved beforehand the-2-morpholinopropane 1 (Ciba-Geigy "IRGACURE 907") in ethyl acetate at 1 % of the weight was blended so that it might become 1% of the weight by solid content, and the film as an optical exposure sample was produced like Example 1. About this film, the refractive index change of the film was measured like Example 1 except having been made to perform UV irradiation under a nitrogen gas atmosphere. This result was as being shown in Table 6 and drawing 3.

[0078]

Table 6

----------**-----**					
** addition light volume	**TE-mode**	deltan	**TM mode**	deltan	**
**(J/cm ²)	**	*(refractive index difference)	**	*(refractive index difference)	**
----------**-----**					
** 0 **	1.49325	** - **	1.49291	** - **	
** * * * * *					
** 0.050**	1.49986	** 0.00661	** 1.50015	** 0.00724	**
** * * * * *					
** 0.100**	1.49906	** 0.00581	** 1.49879	** 0.00588	**
** * * * * *					
** 0.200**	1.49925	** 0.00600	** 1.49694	** 0.00403	**
** * * * * *					
** 0.500**	1.50288	** 0.00963	** 1.50347	** 0.01056	**
** * * * * *					
** 0.750**	1.50242	** 0.00917	** 1.50375	** 0.01084	**
** * * * * *					
** 1.000**	1.50319	** 0.00994	** 1.50372	** 0.01081	**
** * * * * *					
** 2.000**	1.50294	** 0.00969	** 1.50381	** 0.01090	**
** * * * * *					
** 4.000**	1.50271	** 0.00946	** 1.50315	** 0.01024	**
----------**-----**					

[0079]

In Example 5 which blended the photoinitiator and performed UV irradiation under a nitrogen gas atmosphere, so that clearly from the above-mentioned result. By the UV irradiation of the addition light volume of total 0.5 J/cm², the refractive index (TE mode) could be increased from 1.49325 to 1.50288 (refractive index difference 0.00963), and the value big enough was able to be obtained for the application to optical devices. The amount of UV irradiation at this time was lower than the amount of UV irradiation required in Example 1 which was not made into a nitrogen gas atmosphere to obtain the almost same refractive index change, and was able to obtain the refractive index change efficiently with low illumination more. The double reflex at this time (absolute value of TM-TE) was very as small as 0.00059.

[Work example 6]

[0080]

The film as an optical exposure sample was produced like Example 5 except having blended 0.001 g (1 % of the weight) of 2-mercaptobenzothiazole as a chain transfer agent. About this film, UV irradiation was performed under a nitrogen gas atmosphere like Example 5, and the refractive index change of the film was measured. This measurement result was as being shown in Table 7 and drawing 3.

[Work example 7]

[0081]

The film as an optical exposure sample was produced like Example 5 except having blended 0.001 g (1 % of the weight) of trimethylolpropanetris-3-mercaptopropionate as a chain transfer agent. About this film, UV irradiation was performed under a nitrogen gas atmosphere like Example 5, and the refractive index change of the film was measured. This measurement result was as being shown in Table 8 and drawing 3.

[0082]

Table 7

```

**-----**-----**-----**-----**
** addition light volume **TE-mode** deltan **TM mode** deltan **
** (J/cm2) ** *(refractive index difference) ** *(refractive index difference) **
**-----**-----**-----**-----**
** 0 ** 1.49355 ** - ** 1.49374 ** - **
** * * * * *
** 0.050** 1.49701 ** 0.00346 ** 1.49762 ** 0.00388 **
** * * * * *
** 0.100** 1.50019 ** 0.00664 ** 1.50106 ** 0.00732 **
** * * * * *
** 0.200** 1.50695 ** 0.01340 ** 1.50759 ** 0.01385 **
** * * * * *
** 0.500** 1.50654 ** 0.01299 ** 1.50631 ** 0.01257 **
** * * * * *
** 0.750** 1.50625 ** 0.01270 ** 1.50621 ** 0.01247 **
** * * * * *
** 1.000** 1.50550 ** 0.01195 ** 1.50501 ** 0.01127 **
** * * * * *
** 2.000** 1.50547 ** 0.01192 ** 1.50578 ** 0.01204 **
** * * * * *
```

** 4.000** 1.50633 ** 0.01278 ** 1.50646 ** 0.01272 **

----------**-----**

[0083]

Table 8

----------**-----**

** addition light volume **TE-mode** deltan **TM mode** deltan **

**(J/cm²) ** (refractive index difference) ** (refractive index difference) **

----------**-----**

** 0 ** 1.49245 ** - ** 1.49261 ** - **

*** ** ** ** **

** 0.050** 1.49977 ** 0.00732 ** 1.49981 ** 0.00720 **

*** ** ** ** *

** 0.100** 1.50413 ** 0.01168 ** 1.50421 ** 0.01160 **

*** ** ** ** *

** 0.200** 1.50787 ** 0.01542 ** 1.50769 ** 0.01508 **

*** ** ** ** *

** 0.500** 1.50845 ** 0.01600 ** 1.50882 ** 0.01621 **

*** ** ** ** *

** 0.750** 1.50842 ** 0.01597 ** 1.50862 ** 0.01601 **

*** ** ** ** *

** 1.000** 1.50728 ** 0.01483 ** 1.50745 ** 0.01484 **

*** ** ** ** *

** 2.000** 1.50807 ** 0.01562 ** 1.50832 ** 0.01571 **

*** ** ** ** *

** 4.000** 1.50823 ** 0.01578 ** 1.50833 ** 0.01572 **

----------**-----**

[0084]

In Example 6, among Examples 6 and 7 which added the chain transfer agent to PVMA so that clearly from the above-mentioned result by the UV irradiation of the addition light volume of total 0.5 J/cm². Can make a refractive index (TE mode) increase from 1.49355 to 1.50654 (refractive index difference 0.01299), and in Example 7 by the UV irradiation of the addition light volume of total 0.5 J/cm². The refractive index (TE mode) could be made to increase from 1.49245 to 1.50845 (refractive index difference 0.01600), and all were able to obtain the value big enough for the application to optical devices. These refractive index variations were larger than the case of Example 5 which does not add a chain transfer agent, and were able to obtain the refractive index change efficiently with low illumination further. The double reflex at this

time (absolute value of TM-TE) is 0.00037 in 0.00023 and Example 7 in Example 6. All were very small.

[Work example 8]

[0085]

<Composition of the block copolymer of VMA and other monomers>

The block copolymer of VMA and MMA was compounded using the catalyst compounded in Example 1.

MMA(methyl methacrylate)7.5ml (7.0g / 70.1 millimol) which carried out distillation refining of the toluene fully dried and deaerated after desiccation by 50 ml, in addition CaH_2 was fully added to the SHURENKU pipe except moisture and air. After adjusting an internal temperature to -78 **, what was diluted with 5 ml of $\text{SmMe}(\text{THF})_0.198\text{g}$ (0.390 millimol) dry toluene as a catalyst (C_5Me_5) was taught, and the polymerization was started. It is made for a monomer / catalyst ratio to be set to 160 (VMA) and 180 (MMA), and the catalyst amount set the theoretical molecular weight as about 36,000. VMA(vinyl methacrylate)7.5ml (7.0g / 62.4 millimol) which carried out distillation refining after desiccation by CaH_2 after making it react at polymerization temperature-78 ** for 3 hours -- in addition, further, it polymerized at -78 ** for 5 hours, methanol was added to the system of reaction, and the polymerization reaction was suspended. Then, after having made the polymer which added and generated methanol sediment, isolating and dissolving in ethyl acetate, it was made to reprecipitate with methanol again and refined.

Reduced pressure drying of the obtained polymer (VMA-MMA block copolymer) was carried out. The rate of a copolymerization ratio of VMA and MMA of this block copolymer (mol %) was 47:53. The yield of the polymer was 13.4g (95.6 % of the weight of yield). The number average molecular weight (M_n) calculated by GPC was 35,900, weight average molecular weight (M_w) was 43,600, and molecular weight distribution (M_w/M_n) was 1.44. The survival rate of the side chain vinyl group of the radical polymerization nature in the polymer for which it asked by $^1\text{H-NMR}$ was 100%, the tacticity of the main chain was combined with MMA and syndiotacticity (rr) was 90%. When the insoluble element of this polymer measured comparatively (gel fraction) like the above, it was 0 % of the weight.

[0086]

<Creation of an optical exposure sample>

Next, Ciba-Geigy "IRGACURE 907" was blended with this VMA-MMA block copolymer 1% of the weight to the copolymer as a photoinitiator, and the film was created on the silicon wafer

board like Example 1. About this film, the refractive index change by UV irradiation was measured by the m-line method (prism coupling process). The result was as being shown in Table 9.

[0087]

Table 9

**	**	**	**	**	**	**	**
**	addition	light	volume	**	TE-mode	**	deltan
**	TM	mode	**	deltan	**		**
**	(J/cm ²)	**	*(refractive	index	difference)	**	*(refractive
**	index	difference)	**			**	
**	0	**	1.49406	**	-	**	1.49422
**		**		**	-	**	
**	4.2	**	1.49813	**	0.00407	**	1.49833
**		**		**	0.00411	**	
**	8.4	**	1.50054	**	0.00648	**	1.50078
**		**		**	0.00656	**	

[0088]

In Example 8 which uses a VMA-MMA block copolymer, so that clearly from the above-mentioned result. By the UV irradiation of the addition light volume of total 8.4 J/cm², the refractive index (TE mode) could be made to increase from 1.49406 to 1.50054 (refractive index difference 0.00648), and the value big enough was able to be obtained for the application to optical devices. The double reflex at this time (absolute value of TM-TE) was very as small as 0.00024. As a result of investigating the total light transmittance and the haze value of a film at this time like the above, total light transmittance was 89% and the haze value was 3%.

[Work example 9]

[0089]

<Composition of the block copolymer of VMA and other monomers>

It replaces with MMA and is perfluorooctylethyl methacrylate (the above). [PFMA and] a thing given in Example 4 – it is the same – it being used, and monomer composition being changed into VMA5ml (41.6 millimol) and 5 ml (15.59 millimol) of perfluorooctylethyl methacrylate (PFMA), and, The VMA-PFMA block copolymer was obtained like Example 8 except having changed into 0.095 g (0.187 millimol) the quantity of SmMe (THF) which is a catalyst at 90 ml

about the quantity of the toluene added to a SHURENKU pipe (C_5Me_5), respectively.

The rate of a copolymerization ratio of VMA and PFMA of this block copolymer (mol %) was 73:27. The yield of the polymer was 3.20g (24.7 % of the weight of yield). The number average molecular weight (M_n) by GPC was 36,900, weight average molecular weight (M_w) was 28,300, and molecular weight distribution (M_w/M_n) was 1.30. The survival rate of the side chain vinyl group of the radical polymerization nature in the polymer for which it asked by 1H -NMR was 100%, and the syndiotacticity (rr) of the tacticity of the main chain was 91%. When the insoluble element of this polymer measured comparatively (gel fraction) like the above, it was 0 % of the weight.

[0090]

<Creation of an optical exposure sample>

Next, this VMA-PFMA block copolymer was used and the film as an optical exposure sample was produced like Example 8. About this film, the refractive index change by UV irradiation was measured by the m-Line method (prism coupling process). This measurement result was as being shown in Table 10.

[0091]

Table 10

----------**-----**									
** addition light volume **TE-mode** deltan **TM mode** deltan **									
**(J/cm ²) ** (refractive index difference) ** (refractive index difference) **									
----------**-----**									
** 0 **	1.46621	** -	** 1.46615	** -	**				
** ** *	** ** *	** ** *	** ** *	** ** *	** ** *				
** 4.2 **	1.46913	** 0.00292	** 1.46903	** 0.00288	**				
** ** *	** ** *	** ** *	** ** *	** ** *	** ** *				
** 8.4 **	1.47333	** 0.00712	** 1.47199	** 0.00584	**				
----------**-----**									

[0092]

In Example 9 which uses a VMA-PFMA block copolymer, so that clearly from the above-mentioned result. By the exposure of the addition light volume of total 8.4 J/cm², the refractive index (TE mode) could be made to increase from 1.46621 to 1.47333 (refractive index difference 0.00712), and the value big enough was able to be obtained for the application to

optical devices. The double reflex at this time (absolute value of TM-TE) was very as small as 0.00134. As a result of investigating the total light transmittance and the haze value of a film at this time like the above, total light transmittance was 88% and the haze value was 3%.

[0093]

Comparative example 1

It irradiated with ultraviolet rays to the polymethylmethacrylate (PMMA) (Lot TCR2105 by Wako medicine industrial company) film like Example 1. As a result, the refractive index of the PMMA film hardly changed also with the addition light volume of $105\text{J}/\text{cm}^2$. When PMMA after UV irradiation was extracted and having been identified by IR and NMR, it became clear that most reactions that the crosslinking reaction which causes a density change, and polarizability become large were not produced.

[Brief Description of the Drawings]

[0094]

[Drawing 1] It is a characteristic figure showing 1 H-NMR chart of the light-refractive-index abnormal-conditions polymer (polyvinyl methacrylate-VMA) obtained in Example 1.

[Drawing 2] It is the enlarged drawing of a main chain methyl group used for calculation of the tacticity in 1 H-NMR chart of drawing 1.

[Drawing 3] It is a characteristic figure showing the relation between the addition light volume of ultraviolet rays when the polyvinyl methacrylate (PVMA) film of Example 5 (with no chain transfer agent as an accelerating agent) and Examples 6 and 7 (those with a chain transfer agent as an accelerating agent) is irradiated with ultraviolet rays under a nitrogen gas atmosphere, and refractive index difference.

[Translation done.]